



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE - UFS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - DFI
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – NPGFI

Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DE FILMES POLIMÉRICOS COM
MgB₄O₇:Ce,Li PARA APLICAÇÕES DOSIMÉTRICAS

Caroline Castro dos Santos

São Cristóvão - SE

2018

CAROLINE CASTRO DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES POLIMÉRICOS COM
 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ PARA APLICAÇÕES DOSIMÉTRICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Sergipe, como parte das exigências do Núcleo de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Susana Oliveira de Souza

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

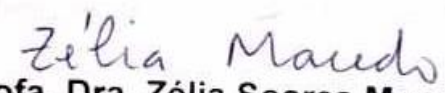
“Desenvolvimento de filmes poliméricos com MgB_4O_7 : Ce, Li para aplicações dosimétricas”


por

Caroline Castro dos Santos

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia trinta de julho do ano dois mil e dezoito perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Profa. Dra. Susana de Souza Lalic
(DFI-UFS)


Profa. Dra. Zélia Soares Macedo
(DFI-UFS)


Profa. Dra. Linda Viola Ehlin Caldas
(IPEN/CNEN-SP)

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Susana Souza, que mesmo sem me conhecer, me recebeu como aluna de mestrado, e principalmente, pela orientação, inspiração e oportunidades concedidas ao longo desta etapa. Muito obrigada!

Aos meus pais, Neusa e Delmiro, pelo constante apoio e incentivo em minhas escolhas, e sobretudo, por todo o amor, carinho e confiança. Amo vocês!

Meu imenso agradecimento ao João Vinícius, pelas ajudas e discussões pertinentes, incentivos, e especialmente pela amizade.

À Dra. Linda Caldas pela atenção e colaboração fundamental para o desenvolvimento dessa pesquisa.

À Patrícia Antônio, e especialmente, ao Danilo Junot pela ajuda, ensinamentos e pelos momentos incríveis vividos em São Paulo. Muito obrigada!

Aos amigos que fiz durante o mestrado, Anderson Manoel, Bárbara, Débora, Diogo, Fabiano, Greiciane, Irajan, Leo, Magno e Rennan, pelas madrugadas de estudos, conhecimentos e cafés compartilhados durante essa jornada. Obrigada pela paciência e por deixarem meus dias mais leves!

À Carla e Cristiane pelo companheirismo, apoio e noites de estudos durante as disciplinas. Muito obrigada, meninas!

Aos amigos do DFI, Anderson Vinícius, Giordano, Juliana, Iury, Fernanda e Lilian pelas contribuições, conversas e distrações. Obrigada por tudo!

À Profa. Dra. Eliana Midori pela recepção e auxílio no laboratório de corrosão e nanotecnologia (LCNT).

À Wandson Almeida por toda solicitude e contribuições no laboratório, e também, pelos abraços.

À Profa. Dra. Simara Campos por toda torcida e incentivo no meu crescimento acadêmico.

Aos professores da Pós-Graduação, em especial, Francesco d'Errico e Rogério Machado, que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, bem como, para minha formação acadêmica.

À Miriam Ibba por transmitir seu conhecimento sobre filmes.

Aos meus amigos que mesmo distantes estiveram presentes, Bruno, Milena, Kirla

Monacita, Thuane, Thulio e Walas. Muito obrigada pelo apoio!

Aos meus amigos de Aracaju, Visconde, Saru, Tham e Rodrigo, obrigada por me acolherem e me fazerem sentir em casa.

À Universidade Federal de Sergipe por todo suporte.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela infraestrutura cedida.

À Universidade de Pisa na Itália, pela parceria e contribuições.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Só tenho a agradecer a todos aqueles que de alguma forma, contribuíram para processo de produção e consolidação deste trabalho, sem vocês, nada disso seria possível!

RESUMO

A utilização de dosímetros é imprescindível em práticas que envolvam o uso de radiação ionizante, especialmente, na área de radiodiagnóstico e radioterapia. Esta ferramenta permite o controle de qualidade, registro e avaliação da exposição de entrada no interior do corpo durante um tratamento. No entanto, nenhum dos dosímetros, atualmente disponíveis, possibilita a medição de dose com precisão em vastas áreas do corpo humano ou em superfícies com configurações irregulares. Sendo assim, no intuito de melhorar as ferramentas dosimétricas, este trabalho investigou o desenvolvimento de filmes dosimétricos flexíveis e impermeáveis, com o cloreto de polivinila (PVC) como matriz polimérica, carregado com micro cristais $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, produzidos por síntese do estado sólido e emissores de luminescência opticamente estimulada (OSL). Estes cristais com diferentes características foram inseridos em matrizes plásticas, a fim de verificar seu comportamento dosimétrico. Avaliou-se alguns dos possíveis solventes para a produção dos filmes, observando seus efeitos sobre os cristais quanto à emissão OSL. Propriedades estruturais foram analisadas por difração de raio X, antes e depois da ação química de cada solvente. A sensibilidade dos filmes a doses de radiação também foi verificada. Desta maneira, os resultados mostraram que dentre os solventes analisados, a solução acetona-benzeno é a mais favorável para a produção dos filmes, por não ocasionar grandes mudanças na estrutura e nas propriedades luminescentes dos cristais. Além disso, os resultados têm mostrado que estes filmes podem contribuir de maneira significativa para produção de novos dosímetros 2D favoráveis a medições de doses próximos à superfície da pele.

Palavras-chave: Tetraborato de magnésio. Dosimetria 2D. Luminescência opticamente estimulada. Filmes poliméricos.

ABSTRACT

Dosimeters used in practices that involve ionizing radiation are essential, mainly in diagnostic radiology and radiotherapy. Radiation dosimetry allows the quality control, recording and assessment of the entrance exposure inside the body during a treatment. However, none of the currently available dosimeters enables accurate dose measurements in large areas or irregular surfaces of the human body. Thus, in order to improve dosimetric tools, it is being investigated the development of flexible and impermeable dosimetric films, formed by a polymer matrix of polyvinyl chloride (PVC), with microcrystals of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, produced by solid state synthesis and optically stimulated luminescence (OSL) emitters. The crystals with different characteristics were inserted in plastic matrices to verify their dosimetric behavior. Some of the possible solvents for the production of the films were evaluated, observing their effects on the crystals in OSL emission. The structural properties were analyzed by x-ray diffraction, before and after the chemical action of each solvent. The sensitivity of the film to radiation dose have been verified. In this way, the results showed that acetone-benzene solution is the most favorable for the production of films because it does not cause large changes in the structure and luminescent properties of the crystals. In addition, the results have shown that these films can contribute significantly to the production of new 2D dosimeters favorable to dose measurements near the skin surface.

Keywords: Magnesium tetraborate. 2D Dosimetry. Luminescence optically stimulated. Polymer films.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – (a) Representação da estrutura cristalina ortorrômbica do MgB_4O_7 ; (b. I) coordenação tipo tetraédrico e (b.II) coordenação tipo trigonal. Feita a partir do software gratuito Vesta® (OLIVEIRA, 2017). | 19 |
| Figura 2 – Relação entre a energia e número atômico do material dos três principais modos de interação da radiação com a matéria. Adaptado de (KNOLL, 2010). | 26 |
| Figura 3 – Estrutura química do PVC. Adaptado de (BERINS, 1991). | 32 |
| Figura 4 – Representação das armadilhas e centro de recombinação dos pares elétron-buraco. Observe que as armadilhas de buracos ficam próximas à banda de valência e as armadilhas de elétrons logo abaixo da camada de condução (Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011). | 37 |
| Figura 5 – Processo OSL (a) Excitação do material devido à exposição à radiação ionizante; (b) os elétrons livres e os buracos são capturados pelas armadilhas; (c) o detector é exposto à luz, os pares elétrons-buracos recombinam-se e a luz OSL é emitida Adaptado de (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). | 39 |
| Figura 6 – Sistema de leitura OSL. Adaptado de (YUKIHARA E McKEEVER, 2008). | 44 |
| Figura 7 – Representação da Lei de Bragg (BATISTA e SANTOS-FILHO, 2016). | 47 |
| Figura 8 – Fluxograma dos procedimentos realizados para a produção do MgB_4O_7 | 51 |
| Figura 9 – (a) Pastilhas após a sinterização e (b) Pastilhas identificadas. | 54 |
| Figura 10 – Fluxograma do processo de produção dos filmes compostos com cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ pela técnica casting. | 55 |
| Figura 11 – Processo de evaporação lenta dos solventes nos filmes compostos com cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (a) Utilização de tampas de vidro; (b) Utilização de tampas de papel alumínio; (c) Formação do filme poliméricos após o processo de evaporação lenta do solvente. | 56 |
| Figura 12 – Pequenos pedaços de filmes poliméricos compostos com cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com cerca de 4 mm × 4 mm. | 57 |
| Figura 13 – Fonte Beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) acoplada à leitora TL/OSL Risø pertencente CMR-IPEN. | 57 |
| Figura 14 – Difratômetro Bruker D8 Advance. | 58 |
| Figura 15 – Leitora TL/OSL Risø pertencente ao CMR-IPEN. | 59 |
| Figura 16 – (a) Padrão experimental do pó de MgB_4O_7 com reagente da marca Sigma-Aldrich e calcinado a 900 °C durante 7 h, em preto; (b) padrão ICSD 34397, equivalente à fase do | |

| | |
|--|----|
| tetraborato de magnésio, em vermelho; (c) padrão ICSD 24 711, correspondente à fase do ácido bórico, em azul; (d) padrão ICSD 34190, correspondente à fase do tetraborato de magnésio hidratado, em cinza..... | 62 |
| Figura 17 – (a) Padrão experimental do pó de MgB_4O_7 com reagente (H_3BO_3) da marca Merck, calcinado a 900 °C durante 7 h, em roxo; (b) padrão ICSD 34397, correspondente à fase do tetraborato de magnésio, em vermelho; (c) padrão ICSD 24711, equivalente à fase do ácido bórico, em azul. | 63 |
| Figura 18 – Comparação entre os padrões experimentais do pó de MgB_4O_7 antes da ação dos solventes (em preto) e (a) MgB_4O_7 adicionado à acetona/benzeno, (b) MgB_4O_7 adicionado ao diclorometano, (c) MgB_4O_7 adicionado ao clorofórmio, (d) MgB_4O_7 adicionado ao tetraidrofuro e (e) MgB_4O_7 adicionado ao ácido fórmico. | 64 |
| Figura 19 – Curva de decaimento OSL das pastilhas de MgB_4O_7 dopado com cério e lítio, com diferentes concentrações, e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy..... | 66 |
| Figura 20 – Curvas de decaimento OSL normalizada das pastilhas de MgB_4O_7 com diferentes concentrações de lítio e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy. | 68 |
| Figura 21 – Curva de ajuste para as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com apenas uma componente utilizando uma aproximação exponencial do decaimento OSL..... | 69 |
| Figura 22 – Curva de ajuste para pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com duas componentes utilizando uma aproximação exponencial do decaimento OSL. | 70 |
| Figura 23 – Curvas de decaimento OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com diferentes granulometrias e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy..... | 74 |
| Figura 24 – Curvas de decaimento OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos menores que 45 μm , sem e com ação dos solventes e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy. | 74 |
| Figura 25 – Curvas de decaimento OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos menores que 45 μm , sem e com ação dos solventes e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy. | 75 |
| Figura 26 – Curva dose-resposta das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com e sem os solventes para grãos menores que 45 μm , expostas à radiação gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy. ... | 76 |
| Figura 27 – Curva dose-resposta das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com e sem os solventes para grãos entre 45 μm e 75 μm , expostas à radiação gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy. . | 77 |
| Figura 28 – Resposta OSL normalizada dos filmes sem cristais, irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy. | 78 |

| | |
|--|----|
| Figura 29 – Curvas de decaimento OSL para filmes poliméricos compostos de cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com espessura de 400 μm e com diferentes granulometrias, irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy. | 78 |
| Figura 30 – Curvas de decaimento OSL dos filmes poliméricos compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ para grãos menores que 45 μm e com espessuras de 100, 300 e 400 μm , respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy..... | 79 |
| Figura 31 – Curvas de decaimento OSL dos filmes poliméricos compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ para grãos entre 45 e 75 μm e com espessuras de 100, 300 e 400 μm , respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy..... | 80 |
| Figura 32 – Curvas dose-resposta OSL dos filmes compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos menores que 45 μm e espessuras de 100, 300 e 400 μm , respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy. | 81 |
| Figura 33 – Curvas dose-resposta OSL dos filmes compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos entre 45 e 75 μm e espessuras de 100, 300 e 400 μm , respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy. | 82 |
| Figura 34 – Comparação das curvas dose-resposta OSL para os filmes compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com diferentes espessuras e tamanhos de grãos. | 83 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Alguns tipos de classificação dos polímeros. Adaptado de (MANO e MENDES, 2004)..... | 32 |
| Tabela 2 – MgB_4O_7 produzido por síntese do estado sólido, dopado e codopado com cério (Ce) e lítio (Li) em diferentes proporções. | 50 |
| Tabela 3 – Descrição dos solventes investigados: acetona, benzeno, diclorometano, clorofórmio, tetraidrofurano e ácido fórmico (PubChem)..... | 52 |
| Tabela 4 – Reprodutibilidade da resposta OSL referente a 5 pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com e sem ação dos solventes e com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$. Cada pastilha foi submetida a 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 71 |
| Tabela 5 – Reprodutibilidade da resposta OSL referente a 5 pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com e sem ação dos solventes e com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$. Cada pastilha foi submetida a 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, sendo irradiadas com uma fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e com dose de 169 mGy. | 72 |
| Tabela 6 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 93 |
| Tabela 7 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao acetona-benzeno com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 93 |
| Tabela 8 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao diclorometano com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 94 |
| Tabela 9 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao clorofórmio com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 94 |

| | |
|---|----|
| Tabela 10 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao tetraidrofurano com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy..... | 95 |
| Tabela 11 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao ácido fórmico com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy..... | 95 |
| Tabela 12 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 96 |
| Tabela 13 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao acetona-benzeno com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, , sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 96 |
| Tabela 14 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao diclorometano com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, , sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 97 |
| Tabela 15 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao clorofórmio com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 97 |
| Tabela 16 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao tetraidrofurano com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 98 |
| Tabela 17 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao ácido fórmico com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy. | 98 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.2 OBJETIVOS | 18 |
| 1.2.1 Objetivo geral..... | 18 |
| 1.2.2 Objetivos específicos | 18 |
| 2 ESTADO DA ARTE..... | 19 |
| 2.1 TETRABORATO DE MAGNÉSIO E SEU USO EM DOSIMETRIA LUMINESCENTE..... | 19 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 25 |
| 3.1 A RADIAÇÃO E SUA INTERAÇÃO COM A MATÉRIA..... | 25 |
| 3.2 REDE CRISTALINA E O CRISTAL DO MgB_4O_7 | 29 |
| 3.3 FILMES POLIMÉRICOS..... | 30 |
| 3.3.1 Polímeros | 31 |
| 3.3.2 Plastificantes | 34 |
| 3.4 LUMINESCÊNCIA..... | 35 |
| 3.4.1 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)..... | 38 |
| 3.5 GRANDEZAS E PARÂMETROS DOSIMÉTRICOS | 45 |
| 3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)..... | 46 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 49 |
| 4.1 PRODUÇÃO DO MgB_4O_7 POR SÍNTESE DO ESTADO SÓLIDO | 49 |
| 4.1.1 Adição do MgB_4O_7 aos solventes | 51 |
| 4.1.2 Produção e tratamento de reutilização das pastilhas | 53 |
| 4.2 SÍNTESE DE FILMES POLIMÉRICOS (<i>CASTING</i>) | 54 |
| 4.3 SISTEMAS DE RADIAÇÃO | 57 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3.1 Fonte de radiação beta..... | 57 |
| 4.3.2 Fonte de radiação gama..... | 58 |
| 4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS | 58 |
| 4.4.1 Difração de raios X | 58 |
| 4.4.2 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)..... | 59 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 5.1 ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 61 |
| 5.2 LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA..... | 65 |
| 5.2.1 Efeito do dopante cério e codopante lítio no MgB_4O_7 | 65 |
| 5.2.2 Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas | 70 |
| 5.2.3 Análise do efeito dos solventes nos processos OSL | 73 |
| 5.3 ANÁLISE DOS FILMES POLIMÉRICOS | 77 |
| 5.3.1 Análise da curva de emissão OSL dos filmes poliméricos | 77 |
| 5.3.2 Análise da curva dose-resposta OSL dos filmes | 80 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 84 |
| 6.1 Considerações Finais | 84 |
| 6.2 Perspectivas para trabalhos futuros..... | 85 |
| REFERÊNCIAS | 86 |
| ANEXOS | 93 |

1 INTRODUÇÃO

A relação do homem com a radiação tem avançado continuamente, desde seu descobrimento até os dias atuais, de forma que as radiações ionizantes estão cada vez mais presentes nas práticas modernas. Estudos realizados a respeito das radiações ionizantes têm beneficiado os mais diversos setores da atividade humana, contribuindo para inúmeras aplicações na indústria, agricultura, engenharias e medicina. No âmbito da medicina, as radiações ionizantes executam um papel importante no radiodiagnóstico, com a utilização da radiação para obtenção de imagens do interior do corpo que, posteriormente, serão submetidas à avaliação médica e na radioterapia, que se relaciona com a aplicação da radiação para tratamento de câncer.

Apesar das diversas vantagens obtidas pela manipulação da radiação, sua utilização exige uma atenção especial devido aos efeitos provocados pela interação da radiação com a matéria. Se, por um lado, o uso apropriado da radiação pode contribuir para erradicação de uma neoplasia maligna, por outro, sua utilização inadequada pode ocasionar uma série de alterações físicas, químicas e/ou biológicas, provocando diversos danos ao indivíduo. Sendo assim, para garantir a aplicação segura das radiações ionizantes, faz-se necessário o controle, a avaliação e a quantificação das doses envolvidas nestes procedimentos, especialmente nas aplicações médicas.

Com o aprimoramento e disseminação dos conhecimentos sobre as radiações ionizantes, começaram a surgir novos ramos para a física das radiações, assim como a necessidade de técnicas de medida, controle e proteção. Como consequência disso, foram criados os campos da dosimetria das radiações e da proteção radiológica. O campo da proteção radiológica é responsável pelo estabelecimento de normas e protocolos que asseguram o uso seguro das radiações ionizantes, minimizando riscos desnecessários. Já o campo da dosimetria das radiações é fundamental na determinação da quantidade de energia depositada pela radiação na matéria (ATTIX, 1986).

Sendo assim, para estipular padrões e permitir o desenvolvimento seguro de atividades que envolvam o uso das radiações, é preciso estimar a dose envolvida nestes procedimentos. Com este intuito foram desenvolvidos os dosímetros, dispositivos sensíveis à radiação, capazes de relacionar algum tipo de efeito provocado pela radiação com a quantidade de dose absorvida. Dessa forma, o uso e a escolha de dosímetros adequados em práticas que envolvam o uso de radiações ionizantes, é, portanto, imprescindível.

A busca por um dosímetro ideal é um dos desafios na área de dosimetria das radiações ionizantes. Para ser considerado um dosímetro ideal, este deve apresentar alta precisão e acurácia para diferentes níveis de dose, alta resolução espacial e temporal, independência energética, além de outras características atraentes como alta sensibilidade e baixo custo (DE WAGTER, 2004). Como ainda não há um dosímetro disponível que satisfaça todas essas condições, a escolha de um dosímetro adequado vai depender dos requisitos da situação de medição (PODGORSK, 2005). Por exemplo, quando aplicados em monitoração individual, os dosímetros devem apresentar alta sensibilidade para baixas doses, e quando utilizados em dosimetria ambiental ou de área, estes devem ser capazes de medir doses elevadas. Além disso, devem ser levados em conta o objetivo prático, o tipo e a energia da radiação a ser detectada.

Outra limitação dos dosímetros está na medição de dose de entrada em superfícies irregulares. Apesar de existirem diferentes tipos de dosímetros disponíveis, nenhum deles é capaz de medir com precisão doses complexas em 2D e 3D (KLEIN *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2017). A câmera de ionização, embora seja bastante utilizada para dosimetria 2D, apresenta resolução limitada, principalmente em virtude do seu volume sensível (LOW *et al.*, 2011). Desta forma, surge uma grande demanda por detectores com propriedades específicas para o desenvolvimento da dosimetria bidimensional.

Os diodos semicondutores apresentam vantagens nas medições 2D em relação às câmeras de ionização; uma delas é o fato de possuírem volume e tamanho pequenos, viabilizando seu uso para o mapeamento de doses ou dosimetria *in vivo* (KADESJÖ *et al.*, 2011). Outros tipos de detectores também vêm sendo investigados para a dosimetria 2D, como os detectores termoluminescentes (TLDs) e de luminescência opticamente estimulados (OSLDs), que apresentam uma boa eficiência em avaliações dosimétricas. Estes dosímetros já vêm sendo distribuídos comercialmente, contudo, uma desvantagem é que são rotineiramente aplicados como detectores pontuais de dose *in situ* (OLKO *et al.*, 2006).

Detectores OSLDs e TLDs bem estabelecidos, como o BeO, foram investigados para luminescência opticamente estimulada por Sommer *et al.* (2007). O BeO foi aprimorado para o sistema BeOmax (JAHN *et al.*, 2010), utilizado para mapeamento de doses 2D. Este sistema possui estimulação de fibra com luz focada em um ponto com 0,5 mm de diâmetro, faz varredura ponto a ponto e apresenta equivalência tecidual, propriedade interessante para aplicações médicas (*ibid.*).

Os filmes radiocrômicos emergiram como uma grande contribuição na medição de dose em 2D, graças a sua alta resolução espacial e baixa dependência energética (DEVIC, 2011; HUET *et al.*, 2012). No entanto, este detector apresenta dependência do pico de absorção com

a temperatura, e não satisfaz outro requisito, que é aderir perfeitamente à superfície corporal. Em 2014, Ahmed *et al.* desenvolveram filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ baseados na luminescência opticamente estimulada. Eles demonstraram sua aplicabilidade na verificação de distribuição de doses bidimensionais. Mais tarde, Ahmed *et al.* (2016) elaboraram um sistema de leitura a laser para os filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ contribuindo para mais um avanço neste campo da dosimetria. Porém, nenhum desses filmes dosimétricos adere perfeitamente à superfície corporal em regiões irregulares.

Os chamados têxteis técnicos vêm sendo estudados e utilizados em larga escala na indústria, especialmente, na área médica. Sua aplicação vai desde a produção de tecidos e fibras com propriedades especiais, até no desempenho de funções específicas, como, por exemplo, na distribuição de fármacos. Pesquisas relatam a utilização de têxteis planos na construção de dosímetros de radiação (SASIADEK *et al.*, 2012). Compostos sensíveis à radiação são incorporados aos tecidos, de forma que mudam de cor quando expostos às radiações ionizantes e ultravioleta (UV). Souza *et al.* (2017) investigaram filmes flexíveis com cristais de $\text{CaF}_2:\text{Ce}$, emissores OSL, imersos em uma matriz polimérica, sendo constatado que estes dosímetros apresentam características promissoras para aplicações em dosimetria *in vivo* e dosimetria 2D.

Neste cenário, o presente trabalho buscou desenvolver filmes poliméricos carregados com micro cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$ baseados na luminescência opticamente estimulada, que sejam flexíveis e capazes de aderir a diferentes superfícies do corpo humano. Os cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$ foram selecionados por apresentar propriedades interessantes, tais como número atômico efetivo (8,4) próximo ao do tecido mole (7,4) e alta sensibilidade à radiações beta e gama. Além disso, outro fator atraente é a presença do elemento boro (B) em sua composição, o que possibilita sua aplicação na dosimetria de nêutrons albedo, no caso de utilização dos isótopos ^{10}B (sensível a nêutrons lentos) e ^{11}B (insensível a nêutrons lentos) na composição dos materiais luminescentes, fazendo a diferenciação dos sinais produzidos por eles.

Vários métodos têm sido utilizados na síntese de materiais OSL, incluindo método de combustão, precipitação, pechini, sol-gel proteico e síntese de estado sólido. Esta última foi aplicada no crescimento de cristais tetraborato de magnésio neste trabalho, por ser uma rota simples e funcional, e por já ter produzido cristais OSL com sinal adequado para aplicações dosimétricas. Souza *et al.* (2017) demonstraram que este cristal foi promissor para a técnica OSL e com grande potencial para aplicação em dosimetria pessoal por apresentar boa sensibilidade à radiação.

Sendo assim, com o desenvolvimento dos filmes poliméricos carregados com micro cristais emissores de luminescência opticamente estimulados, seria possível medir doses de

entrada no paciente e verificar a distribuição de doses durante o tratamento. Além disso, estes filmes flexíveis poderiam ser aperfeiçoados e utilizados futuramente na produção de vestimentas para profissionais ocupacionalmente expostos, permitindo a medição de doses 2D e assegurando medidas mais acuradas de dose periféricas ou em superfícies irregulares.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como finalidade o desenvolvimento de filmes poliméricos flexíveis e impermeáveis, composto por cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, produzidos por síntese do estado sólido e emissores de luminescência opticamente estimulada, bem como a verificação das propriedades estruturais e luminescentes dos cristais a serem inseridos na matriz polimérica para aplicações em dosimetria 2D.

1.2.2 Objetivos específicos

- Produzir cristais de MgB_4O_7 com diferentes proporções de dopagem e codopagem pela síntese do estado sólido, com o intuito de selecionar aquele que apresente maior eficiência luminescente OSL;
- Caracterizar a estrutura dos cristais pela difração de raios X (DRX) antes e depois da ação de cada solvente;
- Selecionar o melhor solvente para produção dos filmes, investigando as propriedades estruturais e luminescentes (OSL) dos cristais antes e depois da adição de cada solvente;
- Verificar a influência do tamanho dos grãos dos cristais em relação ao sinal OSL;
- Introduzir os cristais em matrizes plásticas com distintas características, no intuito de verificar o comportamento dosimétrico destas;
- Estimar a eficiência OSL dos filmes a partir da curva de emissão e curva dose-resposta;

2 ESTADO DA ARTE

2.1 TETRABORATO DE MAGNÉSIO E SEU USO EM DOSIMETRIA LUMINESCENTE

Os boratos de magnésio têm sido estudados e utilizados desde áreas de física, química, arqueologia, até diferentes engenharias, seja com aplicações em metais, polímeros, cerâmicas ou vidros. Composto por oxigênio (O), boro (B) e magnésio (Mg), o borato de magnésio é um sal com estrutura cristalina complexa, ortorrômbica, sendo parte da estrutura trigonal com configuração sp^2 e outra tetraédrica com configuração sp^3 , representados na Figura 1.

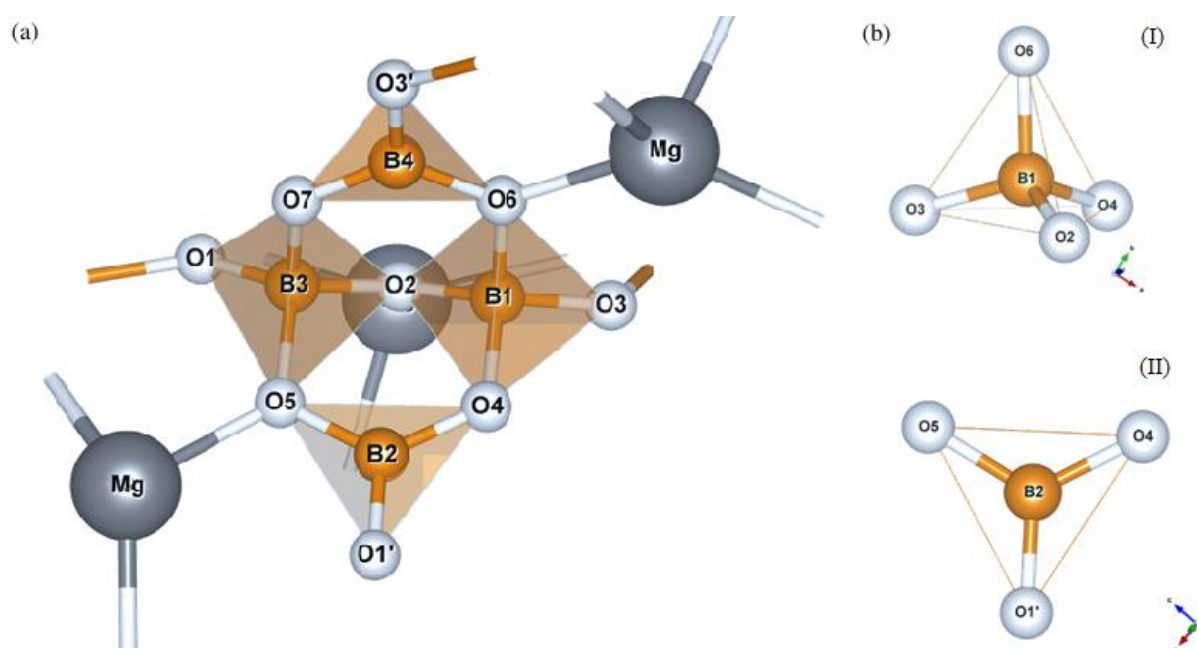


Figura 1 – (a) Representação da estrutura cristalina ortorrômbica do MgB₄O₇; (b. I) coordenação tipo tetraédrico e (b.II) coordenação tipo trigonal. Feita a partir do software gratuito Vesta® (OLIVEIRA, 2017).

O borato de magnésio exibe propriedades termoluminescentes (TL) interessantes para dosimetria TL, bem como um bom desempenho para dosimetria de raios X, gama, beta e nêutrons (PROKIĆ, 1986). A presença do boro (¹⁰B) em sua composição química faz com que o material apresente uma alta seção de choque para nêutrons lentos, permitindo a detecção dos nêutrons térmicos. Dessa forma, o tetraborato de magnésio (MgB₄O₇) dopado com terras raras tem sido utilizado no âmbito da dosimetria pessoal e ambiental (PROKIĆ, 1980).

Na década de 70, alguns estudos preliminares foram realizados por Paün *et al.* (1977) a respeito de possíveis tetraboratos de elementos alcalinoterrosos pertinentes para uso na

dosimetria. Dentre as perspectivas, estava o tetraborato de magnésio que, em 1979, também foi objeto de estudo para Lakshmanan *et al.* (*apud* FERNANDES FILHO e CAMPOS, 1988).

O MgB_4O_7 atraiu a atenção de muitos pesquisadores após 1980, quando os estudos realizados pelo Instituto de Ciências Nucleares Boris Kidric, em Vinča, foram publicados (PROKIĆ, 1980; SZABÓ *et al.*, 1984). Isto sobreveio em virtude da sua alta sensibilidade à emissão TL, e também por apresentar número atômico efetivo, $Z_{\text{eff}} = 8,4$, próximo ao tecido mole. Além disso, características como curva de emissão, sensibilidade à luz, dose mínima detectável, entre outras, foram investigadas para sua empregabilidade no campo da dosimetria de radiação.

Os primeiros dosímetros termoluminescentes (TLD) de borato de magnésio foram dopados com os fósforos, disprósio (Dy) e túlio (Tm). Após serem irradiados, esses TLDs exibiram um pico TL em 210°C e emissões TL com comprimentos de onda na faixa verde-amarelo para o Dy^{3+} e azul para o Tm^{3+} (PROKIĆ, 1980). Também observou-se que este dosímetro dispõe 7 a 14 vezes mais sensibilidade TL do que o dosímetro mais utilizado TLD-100, composto por LiF:Mg,Ti (PROKIĆ, 1986; SZABÓ *et al.*, 1984). Posteriormente, estes dosímetros passaram a ser fornecidos comercialmente pela Harshaw-Filtrol Partnership, EUA (RICHMOND *et al.*, 1987).

A partir dos estudos realizados por Driscoll *et al.*, em 1981, notou-se que ao contrário do que foi inicialmente relatado por Prokić (1980), os TLDs de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ apresentam uma taxa significativa de desvanecimento induzido pela luz, sendo necessário bastante cuidado para uso em avaliações rotineiras (DRISCOLL *et al.*, 1981). No entanto, a partir das análises feitas constatou-se que ao armazenar o material em recipientes à prova de luz ou executar o tratamento adequado na pré-leitura, o desvanecimento é insignificante nos primeiros meses. Portanto, o uso do tetraborato de magnésio dopado com disprósio como dosímetro termoluminescente requer uma correção apropriada para diminuir o decaimento do sinal devido à luz (RICHMOND *et al.*, 1987).

Prokić (1986) verificou que, antes da leitura, deve-se submeter as amostras a uma temperatura de 100°C no forno durante um intervalo de 20 minutos para minimizar o desvanecimento rápido. Dessa maneira, vários testes foram efetuados a fim de estabelecer a temperatura adequada para retomar as respostas iniciais (RICHMOND *et al.*, 1987).

Em 1988, iniciaram pesquisas sobre a produção do tetraborato de magnésio no Brasil, sendo realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo. A preparação do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ foi feita a partir da mistura dos reagentes numa solução de ácido nítrico, e em seguida, secas e sinterizadas à temperatura apropriada (FERNANDES FILHO e

CAMPOS, 1988). Na produção das pastilhas, notou-se que aquelas compactadas com material puro exibiu pouca resistência mecânica; em razão disso, adicionou-se o Teflon como agregante, tornando-as mais rígidas (POTIENS JUNIOR, 1992). Posteriormente, as pastilhas foram irradiadas com uma fonte de ^{60}Co ; observou-se o primeiro pico TL mais intenso em 180 °C e o segundo, próximo a 340 °C (CAMPOS e FERNANDES FILHO, 1990). Constatou-se que as diferentes características averiguadas estavam de acordo com a literatura. E em 1993, foram realizados estudos no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) com pastilhas $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ produzidas em Vinča e irradiadas com radiação gama (^{60}Co), a respeito das estruturas dos picos e da forma da curva de emissão TL desse material, percebendo que para caracterizar a curva de termoluminescência é preciso um conjunto de picos (SOUZA *et al.*, 1993).

Na busca por melhorias nas propriedades dosimétricas do tetraborato de magnésio, diversos ativadores de terras raras foram averiguados como: cério (Ce), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy) e túlio (Tm), bem como outros elementos, cobre (Cu), manganês (Mn) e estrôncio (Sr), conjuntamente com um ou mais coativadores, lítio (Li), sódio (Na), e outros. Os dosímetros codopados, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$, apresentaram características muito úteis, sendo bastante utilizados para dosimetria pessoal TL na antiga Iugoslávia (FURETTA *et al.*, 2000). Além disso, Prokić (2000) constatou que a presença do codopante lítio nos materiais ativados com fósforos proporciona uma maior eficiência na luminescência do material, por melhorar a incorporação dos íons ativadores.

Com o aumento do número de dosímetros disponíveis ao longo do tempo, as propriedades dosimétricas foram verificadas e comparadas para o uso em dosimetria pessoal e ambiental. Prokić e Botter-Jensen (1993) observaram a necessidade da compatibilidade entre os dosímetros e o leitor, no qual o espectro de emissão esteja de acordo com a sensibilidade do leitor, podendo ser detectado com maior eficiência.

Karali *et al.* (2002) buscaram compreender as características de emissão dos espectros TL associando-as aos dopantes terras raras, que podem estabelecer interações de longo alcance e gerar defeitos complexos; contudo, algumas particularidades seriam influenciadas também pelo processamento térmico e íons intrínsecos.

Várias técnicas de produção e dopagens foram testadas, como o método de coprecipitação que consiste na adição de um agente precipitante juntamente com os reagentes e dopantes que irão reagir entre si e formar uma ou mais fases. Essa rota foi utilizada para produção do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ (PROKIĆ, 1980), $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ (PROKIĆ, 1980) e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Ca,Na}$ (PROKIĆ, 2007). Foi observada no $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ uma sensibilidade relevante à radiação UV, sendo necessária atenção ao manuseá-lo, protegendo-o da luz solar e

da luz proveniente das lâmpadas (SZABÓ *et al.*, 1984). Em 2007, com adição do cálcio (Ca) como terceiro dopante no composto $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Na}$, houve uma mudança na intensidade do pico TL para aproximadamente 205 °C, ocasionando um aumento na sensibilidade e linearidade TL dos dosímetros, e sendo bastante utilizado para dosimetria pessoal na Sérvia (PROKIĆ, 2007).

A síntese do estado sólido também foi empregada no desenvolvimento de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu/Mn}$ (RAO *et al.*, 2009), $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ (SOUZA *et al.*, 2014), $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd,Dy}$ (SOUZA *et al.*, 2015), $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Gd,Li}$ (ANNALAKSHMI *et al.*, 2013), e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Sr}$ (EVIS *et al.*, 2016), $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (SOUZA *et al.*, 2017), nos quais os reagentes e dopantes são triturados e misturados, e posteriormente aquecidas com altas temperaturas. O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu/Mn}$ foi sintetizado a 1200 °C durante 4 h e exibiu um pico TL bem resolvido e comportamento linear para doses de radiação beta de 1 a 60 Gy (RAO *et al.*, 2009). Os melhores resultados para $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Sr}$ foram obtidos quando o composto foi sintetizado primeiro a uma temperatura 900 °C por 2 h e depois dopado e sintetizado utilizando as mesmas condições. Assim, apresentaram um pico mais intenso em 200 °C e um tempo de decaimento mais longo (EVIS *et al.*, 2016). O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Gd,Li}$ apresentou um único pico intenso TL a uma temperatura de 250 °C e sensibilidade 5 vezes maior que o TLD-100 (ANNALAKSHMI *et al.*, 2013).

O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ foi produzido por síntese da combustão, que se baseia na mistura dos reagentes precursores (nitratos) com o combustível (uréia), em proporções estequiométricas, com excesso de ácido bórico (YUKIHARA *et al.*, 2017). A reação sofre uma combustão e uma quantidade de calor é gerada, sendo sintetizadas a uma temperatura de 500 °C. O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ também foi produzido a partir do método de combustão, exibindo uma boa linearidade apenas para grandes doses de radiação no intervalo de 10 Gy a 5 kGy e desvanecimento de aproximadamente 7% no período de 25 a 50 dias; entretanto, as nanopartículas apresentaram menor sensibilidade em relação às micropartículas (LOCHAB *et al.*, 2007).

Dois lotes de tetraborato de magnésio dopados com disprósio foram preparados pelos métodos de precipitação e síntese do estado sólido (SOUZA *et al.*, 2014). Ambos materiais mostraram uma boa resposta linear para altas doses; no entanto, o fósforo mais sensível foi aquele produzido pela síntese do estado sólido. O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd, Dy}$ foi produzido, também, pela síntese do estado sólido, com a finalidade de verificar novos dopantes e para um estudo comparativo com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Nd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, no qual observou-se uma sensibilidade maior em relação aos que não foram codopados (SOUZA *et al.*, 2015).

Para formação do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ utilizou-se o método de evaporação do solvente, que consiste na mistura dos reagentes e dopantes dissolvidos em ácido nítrico e água destilada em proporções estequiométricas, sendo aquecido à baixa temperatura, 100 °C por 24 h, para evaporação do solvente, e em seguida, o material é calcinado a 800 °C por 1 h (KAWASHIMA *et al.*, 2014). O composto apresentou uma faixa de linearidade entre doses de 1 Gy a 10 Gy e uma dose mínima detectável de 50 mGy para radiação gama (^{60}Co).

O material $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ foi vastamente estudado e produzido por diferentes rotas, como precipitação, síntese da combustão e outros. Os resultados obtidos por Furetta *et al.* (1999) mostraram uma boa resposta linear, entretanto, identificou um alto desvanecimento da resposta TL. Um aprimoramento na forma de produção do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ exibiu uma maior sensibilidade TL, um pico bem resolvido em 190 °C, baixo desvanecimento e boa linearidade para baixas doses, propriedades interessantes para aplicação como dosímetro pessoal (FURETTA *et al.*, 2000). Já os nanocristais produzidos pelo método combustão apresentaram linearidade em uma ampla faixa de exposição (BAHL *et al.*, 2013).

A utilização do tetraborato de magnésio como sensor de temperatura foi estudada por Doull *et al.* (2014), através do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy, Li}$ produzido pela síntese da combustão. Os resultados mostraram que, a partir das propriedades termoluminescentes do material, é possível aplicá-los na detecção de temperatura, devido a sua intensidade TL e baixo desvanecimento induzido pela luz e pela temperatura ambiente.

Durante um período, as pesquisas a respeito do tetraborato de magnésio estavam direcionadas para suas propriedades termoluminescentes. Contudo, a partir de meados de 1990, a luminescência opticamente estimulada (OSL) começou a receber maior atenção em aplicações dosimétricas. Até o presente momento, contamos com dois dosímetros OSL comercialmente disponíveis, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, que apresenta um número atômico efetivo relativamente alto ($Z_{\text{eff}} = 11,3$), e o BeO, que, apesar de ser tecido equivalente ($Z_{\text{eff}} = 7,2$), trata-se de um composto altamente tóxico. Ambos materiais não são sensíveis a nêutron; à vista disso, o tetraborato de magnésio por possuir boro em sua matriz hospedeira torna-se um dosímetro promissor, tornando-se alvo de estudos também para dosimetria de nêutrons, dosimetria OSL, para o mapeamento 2D e sensor de temperatura (YUKIHARA *et al.*, 2013).

A natureza totalmente ótica da técnica OSL tem várias vantagens sobre a termoluminescência convencional, o que explica sua crescente aceitação. Com o aumento do interesse pela dosimetria OSL, novas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de descobrir materiais OSL para aplicações nas áreas médicas, motivando a busca pelas propriedades OSL do MgB_4O_7 . Pesquisas sobre as propriedades OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce, Li}$, com concentrações de

3% de cério e 10% de lítio, mostraram que sua intensidade OSL é de aproximadamente 50% da intensidade do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ e que seu sinal aumenta com uma temperatura de recozimento de pelo menos até 900 °C (YUKIHARA *et al.*, 2017). Dessa forma, os resultados mostraram que apesar da necessidade de melhorias, por exemplo, nas propriedades em função da dose de radiação e do desvanecimento a curto prazo, o material apresentou características favoráveis para o uso em dosimetria OSL.

O tetraborato de magnésio dopado com disprosio ou cério e codopado com lítio foi também produzido na Universidade Federal de Sergipe – UFS por Souza *et al.* (2017) pela reação de estado sólido. Foram avaliadas suas emissões OSL e sua radioluminescência, indicando que o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ tem um pico de emissão forte em 420 nm que está conectado às transições eletrônicas Ce^{3+} , enquanto a emissão de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ possui vários picos conectados às transições Dy^{3+} . O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ é 10 vezes mais sensível que $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$, especialmente devido aos comprimentos de onda dos picos de emissão. A dose-resposta para ambos os materiais foi sublinear de 0,2 Gy a 100 Gy, para $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ e de 0,2 Gy a 40 Gy, para o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy, Li}$. O sinal OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ apresentou boa estabilidade ao longo de 40 dias (com um desvanecimento <1%), enquanto o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ apresentou um desvanecimento completo do sinal após 40 dias. Dos dois materiais investigados, o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ foi o que apresentou as propriedades mais interessantes para dosimetria OSL, como estabilidade de sinal ao longo de 40 dias após a exposição à radiação ionizante, com baixo desvanecimento e ampla faixa dinâmica ou linearidade da resposta à dose (0,2 Gy a 100 Gy). Em resumo, este novo fósforo apresenta propriedades dosimétricas interessantes, e por isso foi escolhido para ser estudado nesse trabalho para aplicação em filmes dosimétricos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A RADIAÇÃO E SUA INTERAÇÃO COM A MATÉRIA

A radiação é a emissão e a transmissão da energia através do espaço ou da matéria e, de acordo com sua natureza, ela pode ser classificada em corpuscular ou ondulatória. A radiação corpuscular envolve a propagação de energia por meio de partículas que possuem massa e carga elétrica. A radiação ondulatória, desprovida de massa, engloba a propagação da energia através de ondas eletromagnéticas (BUSHBERG *et al.*, 2012). No entanto, a teoria da dualidade onda-partícula determina que as ondas eletromagnéticas apresentam comportamento corpuscular ou ondulatório dependendo da forma de interação com o observador (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Ao interagir com a matéria, a radiação pode causar a ionização, excitação ou ativação do núcleo do átomo. No processo de ativação do núcleo, a energia transferida é maior que a energia de ligação dos núcleons, de forma que, ao interagir, promove reações nucleares produzindo isótopos radioativos (YOSHIMURA, 2009). A excitação ocorre quando os elétrons recebem energia para se deslocar de suas órbitas para níveis com energias mais altas, e ao retornar para o estado fundamental, o excesso de energia é liberada na forma de um fóton (OKUNO e YOSHIMURA, 2010). Neste processo, a energia transferida não é superior à energia de ligação dos elétrons, e a energia excedente é emitida como radiação eletromagnética ou elétrons de Auger (BUSHBERG *et al.*, 2012).

Quando há transferência de uma energia maior que a energia de ligação, ou seja, energia suficiente para remoção de elétrons dos orbitais de um átomo, têm-se a ionização (BUSHONG, 2010). A luz visível, o infravermelho, as micro-ondas e as ondas de rádio são radiações eletromagnéticas que não possuem energia suficiente para ionizar um material isolante, e por isso são designadas como radiações não ionizantes (PODGORSK, 2005).

Denomina-se radiação ionizante aquela que dispõe da energia necessária para retirar elétrons do átomo, podendo ionizá-lo diretamente ou indiretamente. Os elétrons, prótons, partículas alfa e íons leves e pesados são partículas que possuem cargas elétricas e que ao transferir sua energia diretamente através de forças coulombianas são chamadas de radiações diretamente ionizantes (ATTIX, 1986). Radiações que não possuem cargas, como fótons e nêutrons, são denominadas de radiação indiretamente ionizante, pois transferem sua energia para partículas carregadas, que são responsáveis pela deposição de energia na matéria (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

O tipo e a probabilidade de interação entre os fótons com a matéria depende dos diferentes aspectos da energia do feixe de fótons transferido e dos átomos do material irradiado. Os principais tipos de interação de fótons com a matéria são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares. Esses efeitos estão relacionados com a transferência parcial ou total da energia dos fótons incidentes durante a interação com a matéria (KNOLL, 2010). A Figura 2 mostra a probabilidade (seção de choque) desses três tipos de interação em função da energia dos fótons e o número atômico do material.

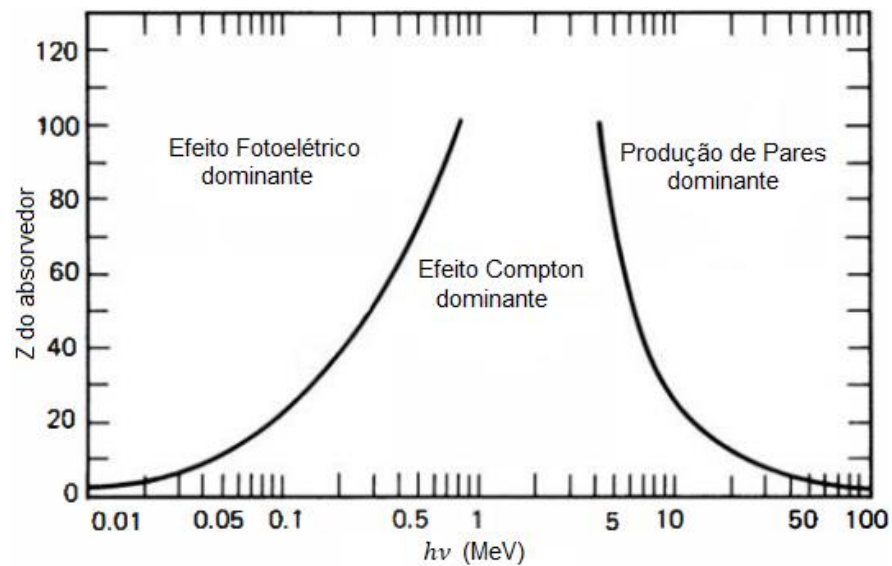


Figura 2 – Relação entre a energia e número atômico do material dos três principais modos de interação da radiação com a matéria. Adaptado de (KNOLL, 2010).

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela interação de fótons de baixa energia com elétrons das camadas mais internas (normalmente, K ou L) do átomo absorvedor. Neste processo de interação, toda a energia do fóton é transferida ao elétron, que, por conseguinte, será ejetado do átomo. O fotoelétron ejetado do átomo possui uma energia cinética bem definida, expressa pela equação (3.1).

$$E_c = E - E_b \quad (3.1)$$

Na equação (3.1), E_c é a energia cinética do fotoelétron, E é a energia do fóton incidente e E_b é a energia de ligação do elétron ao seu orbital (BUSHBERG *et al.*, 2012). A probabilidade do efeito fotoelétrico ocorrer é maior para materiais com alto número atômico (Z_{eff}) e fótons de baixa energia. A seção de choque do efeito fotoelétrico é diretamente proporcional a Z^4 do

material atenuador e diminui rapidamente com o aumento da energia, numa proporção de $1/(h\nu)^3$ (JOHNS e CUNNINGHAM, 1983).

O efeito Compton é predominante para materiais com baixo Z_{eff} , geralmente, próximo ao tecido humano ($Z_{eff} = 7,5$) e para uma faixa de energia da ordem de centenas de keV até alguns MeV (SÁ *et al.*, 2017). Neste efeito, o fóton interage com um elétron de camadas mais externas do átomo, ou seja, elétron com baixa energia de ligação, transferindo parte de sua energia e ejetando-o do átomo.

No processo de ionização, o fóton perde parte de sua energia e é espalhado, mudando sua trajetória após a colisão. Assim, a energia do fóton espalhado (E') pode ser calculada pela equação 3.2:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (3.2)$$

no qual, E é a energia do fóton incidente e θ ângulo de dispersão em relação ao fóton incidente, sendo que a energia é máxima para $\theta = 0^\circ$ e mínima para $\theta = 180^\circ$ (KNOLL, 2010).

A produção de pares é predominante para altas energias, com energia mínima de 1,022 MeV. Essa energia mínima é equivalente ao dobro da massa de repouso do elétron, obtida pela conhecida expressão $E = mc^2$ (PODGORSK, 2005). Essa energia do fóton incidente deve ser alta para interagir diretamente com o campo forte nuclear do átomo.

Dessa forma, na produção de pares, toda energia do fóton é transferida e transformada em massa de repouso e energia cinética, dando origem ao par elétron-pósitron. O par elétron-pósitron pode interagir com partículas carregadas do átomo, ionizando ou excitando. Caso aconteça um processo de ionização, o efeito é chamado de produção triplete (YOSHIMURA, 2009). A produção de pares deve obedecer à lei de conservação da energia, conforme:

$$\gamma \rightarrow e^- + e^+ + \text{energia cinética} \quad (3.3).$$

O par elétron-pósitron continua interagindo com o meio, perdendo energia cinética, e quando o pósitron colide com um elétron livre, combinam-se, convertendo suas massas em energia (OKUNO e YOSHIMURA, 2010). Este processo é chamado de radiação de aniquilação.

Além dos efeitos descritos anteriormente, deve-se considerar o comportamento de cada tipo de radiação ao interagir com a matéria. Algumas das radiações possuem um curto alcance,

devido à interação de suas cargas elétricas, enquanto outras possuem um alto poder de penetração.

A radiação alfa (α) é constituída por dois prótons e dois nêutrons, que possuem alta energia cinética. As partículas alfa são provenientes de núcleos de He, emitidos devido à desintegração de núcleos instáveis de elementos como tório, radônio e urânio. Essas partículas têm um baixo poder de penetração e, portanto, são incapazes de atravessar o tecido epitelial (TURNER, 2007). No entanto, quando absorvidas, ingeridas ou inaladas, podem representar um grande perigo para o ser humano, devido seu alto poder de ionização em curtas distâncias (alta transferência linear de energia – LET).

A radiação beta (β) consiste na emissão de um pósitron ou elétron a partir do decaimento nuclear. O poder de penetração das partículas beta é maior do que as partículas alfa por se tratar de partículas leves, com cargas e massa menor (BUSHONG, 2010). Assim, as partículas beta podem penetrar até alguns milímetros na espessura da pele, causando danos significativos. Essa radiação é bloqueada por alumínio de alguns milímetros de espessura.

Proveniente do interior do núcleo de um radioisótopo e, geralmente, formada a partir do processo de aniquilação, a radiação gama é a mais energética e com menor comprimento de onda na emissão dos decaimentos nucleares. Os raios gama são muito penetrantes, sendo capazes de atravessar barreiras espessas; entretanto, são menos ionizantes do que as radiações alfa e beta (TURNER, 2007). Dessa forma, materiais com alto número atômico, como chumbo, são utilizados como blindagem para esse tipo de radiação.

Apesar de serem da mesma natureza que os raios gama, os raios X são gerados fora do núcleo, por meio da transição de elétrons ou da colisão de elétrons acelerados com o alvo. Os elétrons emitidos pelo catodo do tubo de raios X são acelerados pela diferença de potencial e, ao colidirem com o ânodo, produzem os raios X. Em razão desse freamento de elétrons, essa radiação também é conhecida com radiação de freamento ou do alemão, *Bremsstrahlung* (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Os raios X característicos são produzidos pela diferença de energia emitida em consequência da transição de elétrons de níveis de maior energia para níveis de menor energia. Essa radiação tem um longo alcance, e da mesma forma que a radiação gama, são pouco ionizantes em relação a outros tipos de radiação (α e β , por exemplo).

Compreender a interação da radiação com matéria é essencialmente importante, uma vez que a radiação possui diversas aplicações para áreas de medicina nuclear, radioterapia, radiodiagnóstico e outras. Portanto, é necessário entender os seu comportamento e os efeitos na

matéria, a fim de desenvolver novas aplicações, além de instruir-se sobre formas de proteção aos possíveis danos causados pela radiação.

3.2 REDE CRISTALINA E O CRISTAL DO MgB_4O_7

A rede cristalina é constituída por um conjunto de cristais, cuja estrutura é formada por arranjos regulares de átomos que se repetem numa forma periódica tridimensional (CULLITY e STOCK, 2014). Cada cristal pode ser representado por sua célula unitária, que é a menor estrutura formada por átomos ou moléculas. As condições geométricas dependem dos átomos e ligações atômicas envolvidas, de forma que a célula unitária é descrita pelos parâmetros de rede, a , b e c , que indica o comprimento dos eixos e α , β e γ , que representam os ângulos entre os eixos cristalográficos (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009).

A forma de agregação dos átomos nas células unitárias dos cristais é justificada pela redução da energia no sólido, e pode ser classificada em sete grupos de simetria: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica. A partir dessas simetrias podemos obter as 14 redes de Bravais (BLEICHER e SASAKI, 2000).

As redes de Bravais referem-se às configurações em que a rede espacial está ordenada, na qual cada ponto da rede tem uma vizinhança idêntica, com orientação e arranjos que se repetem independente de qual posição é observada. Quando a definição da rede espacial é satisfeita, temos um cristal perfeito, com um agrupamento regular dos átomos em que os elétrons estão submetidos a um potencial periódico, permitindo a cristalização com uma estrutura ideal.

No entanto, a rede cristalina em um sistema real apresenta descontinuidades em sua estrutura, que podem ser ocasionadas por imperfeições ou impurezas. Os defeitos são provenientes da ausência de elétrons ou irregularidades dos átomos do próprio cristal, ou ainda, devido à presença de átomos extrínsecos à composição da rede cristalina, tornando-a uma estrutura imperfeita. Essas imperfeições presentes na rede espacial são responsáveis pelas funções e características importantes adquiridas pelos materiais.

As imperfeições no cristal do tetraborato de magnésio, nesta pesquisa, são originadas pela presença dos dopantes cério (Ce) e lítio (Li) na rede. Os íons Mg^{2+} , Ce^{3+} e Li^+ possuem raios iônicos de 0,86 Å, 1,02 Å e 0,90 Å, respectivamente; por ter raios iônicos próximos, os íons de Ce^{3+} inserem-se no sítio do Mg^{2+} originando um defeito de carga positiva. Sendo assim, o íon Li^+ pode atuar como um compensador de carga, no qual, o Li^+ entra no sítio Mg^{2+} neutralizando a rede cristalina (YUKIHARA *et al.*, 2013). O efeito luminescente é uma

propriedade de grande interesse que surge devido aos defeitos causados pela introdução dos dopantes na rede (*ibid.*).

Os íons terras raras são elementos bastante utilizados como ativadores de luminescência dos materiais. Uma característica relevante para esta aplicação deve-se ao fato de possuírem o orbital 4f incompleto e protegido pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, de forma que as transições ópticas terão pouca influência da matriz cristalina (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

O cristal do tetraborato de magnésio é um composto também conhecido por borato de magnésio que contém boro, oxigênio e magnésio em sua composição. Encontrados em larga escala na natureza, os boratos contêm ligações entre o boro e o oxigênio. O MgB_4O_7 apresenta blocos unitários com estrutura trigonal plana (BO_3), em que o boro apresenta coordenação igual a 3, com átomos de oxigênios ligantes, e tetraédrica (BO_4), que possui número de coordenação igual a 4, com presença de átomos de oxigênio não ligantes (CHUNG, 2010).

3.3 FILMES POLIMÉRICOS

Os filmes poliméricos têm apresentado um grande potencial para aplicações tecnológicas, como por exemplo, na distribuição de fármacos (BERNARDS e DESAI, 2010), aplicação em sensores (KUKLA *et al.*, 2009) e substituição temporária da pele (MIR *et al.*, 2018). Além de apresentar propriedades interessantes, sua matéria prima é relativamente mais barata, um dos fatores pelo qual tem aumentado o interesse da comunidade científica em estudar esses materiais.

A busca por melhorias em relação à maleabilidade, à resistência a temperaturas, à transparência e a outras propriedades ópticas e mecânicas estão sendo exploradas por diversas áreas e são de grande interesse da indústria. Usualmente intitula-se por filmes, os materiais cujas espessuras não excedam 0,254 mm; além disso, podem ser agrupados como filmes finos, filme ou folhas e folhas termoformáveis, de acordo com suas dimensões (CANEVAROLO, 2006).

A produção dos filmes pode ser feita por diferentes métodos, sol-gel, fiação por solução, *casting* (solução por evaporação do solvente), entre outros, sendo este último o método utilizado para a produção dos filmes nesta pesquisa, e encontra-se descrito em materiais e métodos.

Os filmes poliméricos produzidos por *casting* são basicamente compostos pela mistura em temperaturas relativamente baixas do polímero, plastificante e solvente. A escolha do polímero e do solvente adequado vai influenciar diretamente na solubilidade das moléculas devido aos tipos de ligações presentes neste material.

3.3.1 Polímeros

Os polímeros (do grego, “*poly*” + “*meros*”, muitas partes) são substâncias químicas compostas por grandes moléculas, também chamadas de macromoléculas, cuja estrutura se repete regularmente e é formada por ligações covalentes (HIEMENZ, 1984). As unidades químicas repetidas, presentes na estrutura dos polímeros, são chamadas de meros e determinam seu grau de polimerização.

Quando o polímero for constituído com apenas um tipo de meros, são denominados homopolímeros, já aquele composto por diferentes unidades químicas repetidas atribui-se o nome de copolímero. Todas propriedades químicas e físicas dos polímeros estão diretamente relacionadas com a composição química, meros ou grupos estruturais, de forma que a mudança de um único átomo pode alterar completamente as características básicas e gerais do polímero (BERINS, 1991).

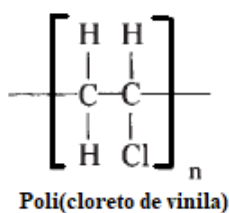
A identificação dos polímeros é feita a partir do seu tamanho, peso, estrutura química e interações intermoleculares, que comumente são pontes de átomos de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou força de van der Waals (MANO e MENDES, 2004). Essas interações são responsáveis por manter as moléculas dos polímeros fixas, formando estruturas rígidas ou flexíveis.

A polimerização é o processo de reações químicas para a formação do polímero. Este processo ocorre quando as unidades repetidas são submetidas a determinadas condições de temperatura, pressão e presença de inibidor ou catalisador. Os polímeros podem ser classificados pelo tipo de polimerização, ou ainda, por outros critérios, alguns são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Alguns tipos de classificação dos polímeros. Adaptado de (MANO e MENDES, 2004).

| CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS | | |
|--------------------------------|---|--|
| CRITÉRIO | CLASSIFICAÇÃO | DESCRIÇÃO |
| Origem | Natural; Sintético. | São sintetizados por organismos vivos; São produzidos em laboratórios. |
| Tipo de polimerização | Polímero de adição; Polímero de condensação. | Formados pela junção sucessiva de monômeros; Ocorre a partir de reações químicas entre diferentes monômeros, com liberação de um subproduto. |
| Comportamento Mecânico | Plásticos; Elastômeros (Borrachas); Fibras. | São materiais flexíveis e moldáveis, tornando-se sólido em estado final; São materiais exibem elasticidade; União de macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente. |
| Fusibilidade e/ou solubilidade | Termoplásticos; Termorrígidos. | São solúveis em solventes adequados, fusíveis com aquecimento e recicláveis; São infusíveis, solúveis ou insolúveis, quando solúveis denominam-se termorrígido físicos ou químicos. |

Para o desenvolvimento dos filmes nesta pesquisa, utilizou-se como polímero o poli(cloreto de vinila) – PVC (Figura 3). O PVC é um termoplástico composto por monômeros de cloreto de vinila (MCV), um gás volátil à temperatura ambiente. Sua estrutura é linear, com macromoléculas compostas por átomos de hidrogênio, carbono e cloro. As interações presentes no PVC, em consequência da polaridade do átomo de cloro, são do tipo dipolo-dipolo e favorecem as propriedades mecânicas, principalmente, a rigidez do polímero (CANEVAROLO, 2006).

**Figura 3** – Estrutura química do PVC. Adaptado de (BERINS, 1991).

A maioria dos PVC são obtidos pela polimerização por adição, podendo ser pelas técnicas de emulsão, suspensão, solução ou massa (CHEREMISINOFF, 1999). O resultado da polimerização é a obtenção de um pó branco com baixa cristalinidade. A baixa cristalinidade deve-se à presença de grupos laterais na cadeia principal, neste caso, o cloro. Este grupo volumoso atrapalha o empacotamento da cadeia, fazendo o PVC obter uma porcentagem nominal de 15% de cristalinidade (CANEVAROLO, 2006).

As condições de polimerização irão influenciar nas propriedades mecânicas do material, bem como na estrutura e tamanho das partículas, e em características como porosidade (CHEREMISINOFF, 1999). Outras propriedades manifestam-se também, a partir da incorporação de aditivos, como plastificantes, resinas, lubrificantes, estabilizantes, corantes e outros (RODOLFO Jr. *et al.*, 2006). Por exemplo, devido à alta sensibilidade do PVC a variações de temperaturas, em alguns casos, é necessário o uso de estabilizantes para reduzir este tipo de degradação.

O PVC tem sido bastante empregado na indústria médica, juntamente com os polímeros polipropileno e poliestireno, para produção de produtos médicos, embalagens e materiais hospitalares (CRAWFORD, 2001). Na busca pela redução de custos sem perda de qualidade, os polímeros de poli(cloreto de vinila) ganharam destaque pela sua versatilidade e por serem relativamente mais baratos.

Uma variedade de vantagens pode ser destacada em favor da aplicação do PVC pelas indústrias. O PVC apresenta alta resistência química, impermeabilidade a gases e líquido; além disso, é resistente ao fogo, devido à liberação do gás de cloreto de hidrogênio (HCl). No entanto, o PVC apresenta muita sensibilidade térmica e se decompõe geralmente ao ser submetido a temperaturas de 188 °C (CHEREMISINOFF, 1999).

A escolha do PVC como matriz polimérica para a fabricação dos filmes em estudo decorreu das características apresentadas pelo polímero. A impermeabilidade e a transparência à luz visível são exemplos das propriedades de interesse apresentadas pelo PVC. A impermeabilidade favorece a proteção dos materiais higroscópicos, enquanto a transparência à luz visível oferece uma condição mais adequada para leitura óptica dos materiais dosimétricos dispersos no filme.

3.3.2 Plastificantes

Os plastificantes são líquidos compostos por moléculas com pequena massa molecular, utilizados para aumentar a flexibilidade, tenacidade e distensibilidade dos polímeros (CALLISTER, 2007). A adição do plastificante ao polímero modifica sua matriz polimérica, de forma que suas pequenas moléculas se incorporam entre as cadeias, produzindo afastamento entre elas e, conseqüentemente, rompendo as ligações intermoleculares. Dessa maneira, o material torna-se mais dúctil e flexível.

No caso do PVC, a inserção do plastificante produz a redução da cristalinidade, tornando-o completamente amorfo (CANEVAROLO, 2006). A interação do plastificante com as moléculas do polímero provoca alterações na temperatura de transição vítrea (T_g) e/ou na temperatura de fusão cristalina (T_m), aumentando o volume livre (BRYDSON, 1999).

A quantidade do plastificante adicionado na solução determina as alterações nas propriedades físicas e mecânicas da matriz polimérica. Se, por um lado, o polímero ganha flexibilidade com a incorporação do plastificante, por outro, pode reduzir propriedades mecânicas como resistência tênsil (RABELLO, 2000).

A escolha do plastificante depende de uma série de fatores; além da compatibilidade com os polímeros, deve-se levar em consideração também as propriedades finais desejadas. Dessa forma, poderia ser considerado como um bom plastificante, por exemplo, aquele que apresenta características como insolubilidade em água, resistência ao fogo e baixa toxicidade (CHEREMISINOFF, 1999).

O peso molecular, parâmetros de solubilidade e capacidade de interação específica com o polímero são critérios necessários para a aplicação de um material como plastificante (BRYDSON, 1999). Os plastificantes comerciais são do tipo ésteres ou poliésteres, sendo os mais comuns e compatíveis com o PVC os ftalatos, adipatos, fosfatos e citratos.

Os derivados de ftalatos são os mais empregados na indústria para a produção do PVC. Os ftalatos apresentam-se como líquidos incolores, insolúveis em água e com solubilidade e interação mais próxima deste polímero. O dioctilftalato (DOP) é o mais utilizado devido ao seu custo-benefício e um bom desempenho para aplicações gerais (RODOLFO Jr. *et al.*, 2006).

O plastificante escolhido para a produção dos filmes foi o dibutilftalato (DBP). O dibutilftalato exibe uma alta solvatação e uma alta eficiência no processo de gelificação utilizando baixas temperaturas. É um líquido viscoso e transparente; além disso, é bastante solúvel em solventes orgânicos e óleos, principalmente, acetona e benzeno (LEFAUX, 1968).

3.4 LUMINESCÊNCIA

O termo luminescência refere-se ao processo de emissão de radiação eletromagnética por um material ao ser exposto a uma fonte de radiação, no qual a energia é absorvida e posteriormente, emitida com um comprimento de onda (λ) maior do que a radiação incidente. A radiação eletromagnética emitida pode estar na região do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), infravermelho ($\lambda > 700$ nm) ou mais comumente, na faixa do espectro visível ($400 > \lambda > 700$ nm) (McKEEVER, 1988).

A luminescência pode ocorrer quando há transferência de energia, ou seja, transição eletrônica entre dois estados de energia. Os elétrons, ao serem excitados, saem do estado fundamental (camada mais interna) para um estado mais energético (camada mais externa). E, ao retornarem para o estado fundamental, emitem fótons com comprimento de onda específico, obedecendo à relação de Planck-Einstein, a seguir:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (3.4)$$

sendo h a constante de Planck, ν é a frequência, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda e E é a energia.

A classificação dos processos de luminescência é feita de acordo com os diferentes tipos da fonte de excitação. Sendo assim, temos: a **quimiluminescência**, quando a radiação é fornecida através de reações químicas, a **bioluminescência**, quando a energia é produzida por um organismo vivo, **sonoluminescência**, quando a fonte de excitação é produzida por ondas sonoras, **triboluminescência**, quando a radiação é produzida por energia mecânica, **radioluminescência**, quando a energia é fornecida por radiação ionizante, entre outros (McKEEVER, 1988; BLASSE e GRABMAIER, 1994).

Os processos de luminescência podem ser classificados conforme sua fonte de estímulo externo. Quando a luz emitida for proveniente de estímulo térmico, ou seja, quando é fornecido calor para um sólido previamente irradiado e este emite luz, chamamos este fenômeno luminescente de termoluminescência (TL). Quando o fósforo é opticamente estimulado, geralmente, com espectros de luz com comprimento de ondas na faixa do azul ou verde, o processo é conhecido como luminescência opticamente estimulada (LOE, ou do inglês, OSL - *Optically Stimulated Luminescence*). Ou ainda, quando o estímulo externo é feito através da

radiação UV, denominamos como radiofotoluminescência (do inglês, RPL - *Radiophotoluminescence*) (CHEN e McKEEVER, 1997; BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

Uma outra forma de distinguir o fenômeno da luminescência é a partir do tempo característico (τ_c) que ocorre entre a absorção e emissão da radiação. Quando $\tau_c < 10^{-8}$ s é denominado fluorescência, e para $\tau_c > 10^{-8}$ s é chamado de fosforescência (CHEN e McKEEVER, 1997; McKEEVER, 1988).

Na fluorescência, o processo de emissão é direto. A emissão da radiação termina assim que a fonte de excitação se encerra. Na fosforescência, o processo ocorre de modo lento, a radiação é absorvida, os elétrons deslocam-se do estado fundamental para o estado excitado, podendo ser aprisionados em armadilhas que, vagarosamente, retornam para o estado fundamental, emitindo radiação durante um intervalo de tempo curto ($\tau_c < 10^{-4}$ s) ou longo ($\tau_c > 10^{-4}$ s). Além disso, outros processos podem justificar o atraso na emissão, como por exemplo, transições proibidas pela regra de seleção e transferência de energia entre os vários centros luminescentes.

Como a fosforescência tem uma grande dependência com a temperatura, quando temos uma temperatura superior à ambiente, a probabilidade p por unidade de tempo de excitação da armadilha a uma temperatura T , é dada pela equação 3.5 de Arrhenius:

$$p = s e^{-\frac{E}{kT}} \quad (3.5)$$

na qual s é uma constante (fator de frequência), E é a diferença de energia entre o estado excitado e a armadilha (profundidade dos centros) e k é a constante de Boltzmann. Quando $E \gg kT$, os elétrons mantêm-se presos às armadilhas (estado metaestável) e podem permanecer durante um longo período, necessitando de um estímulo externo (CHEN e McKEEVER, 1997).

Muitas informações relevantes sobre sólidos cristalinos podem ser obtidas a partir do estudo da energia de *gap*, também denominada como banda de *gap* ou banda proibida. A banda proibida é a região que separa os níveis de energias da banda de valência e da banda de condução, e a partir dela podemos especificar os materiais como condutores, semicondutores ou isolantes, além de caracterizar as propriedades estruturais e magnéticas (ASHCROFT e MERNIN, 1976; KITTEL, 1996).

Os semicondutores apresentam uma energia de *gap* de aproximadamente 1eV à temperatura ambiente, relativamente pequena, quando comparada aos isolantes, na qual a

energia de *gap* é superior a 5 eV. Deste modo, a energia de *gap* atrapalha o deslocamento dos elétrons, que apesar de se moverem para a banda de condução nos semicondutores, representam uma proporção muito menor do que nos condutores (REZENDE, 2004).

Na banda proibida encontram-se os defeitos, que são imperfeições no arranjo padrão dos átomos de uma rede cristalina, responsáveis por gerar níveis de energia permitida para elétrons nesta banda. Os defeitos ocasionados por deslocamento ou ausências de átomos (vacâncias) na rede cristalina são chamados de intrínsecos, e aqueles provocados pela adição de impurezas são conhecidos como defeitos extrínsecos.

Os defeitos podem funcionar como armadilhas que capturam elétrons ou buracos (ausência de elétrons), ou ainda, como centros de recombinação. Quando capturam elétrons na banda de condução e, em seguida, buracos na camada de valência, e estes sofrem uma recombinação emitindo fótons, são denominados como centros de recombinação (YUKIHARA e McKEEVER, 2011), conforme ilustrado na Figura 4.

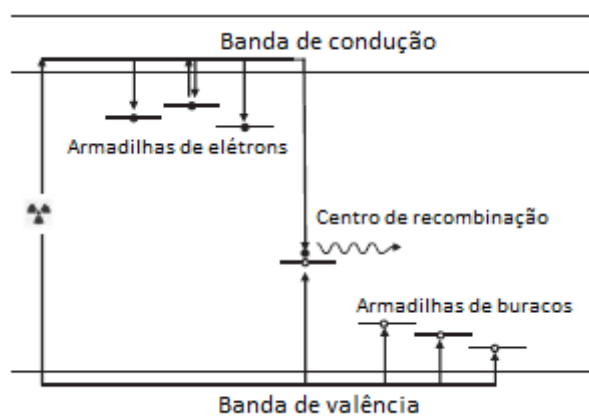


Figura 4 – Representação das armadilhas e centro de recombinação dos pares elétron-buraco. Observe que as armadilhas de buracos ficam próximas à banda de valência e as armadilhas de elétrons logo abaixo da camada de condução (Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Dessa maneira, após a irradiação de um fósforo, os elétrons recebem uma considerável quantidade de energia, atingindo o estado excitado e fazendo com que os elétrons se movam da banda de valência para a banda de condução. Quando isso ocorre, são produzidos buracos na banda de valência devido à ausência destes elétrons. Ambos, elétrons e buracos, movem-se livremente em suas respectivas camadas, e parte deles são aprisionados por armadilhas. Quando capturados por estes defeitos, podem escapar e serem recapturados em outros níveis da banda proibida, ou se recombinar em uma armadilha do par elétron-buraco produzindo fenômenos luminescentes.

A energia da luminescência emitida é característica do material e está próxima do intervalo de energia da sua banda de *gap* (McKEEVER, 1988). Além disso, a probabilidade que os elétrons escapem depende da profundidade das armadilhas, podendo permanecer no estado metaestável durante um longo período, em temperatura ambiente, sendo necessário estímulos externos para que sejam liberados (CHEN e McKEEVER, 1997).

Os processos de luminescência têm sido bastante estudados e aplicados como técnicas no campo da dosimetria, com a finalidade de relacionar a intensidade da luz emitida com a quantidade de dose absorvida. O uso dessas técnicas tem crescido fortemente e obtido grande sucesso em dosimetria pessoal, ambiental e médica; além disso, tem sido empregue também na dosimetria retrospectiva e dosimetria espacial (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

3.4.1 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

A luminescência opticamente estimulada é um processo caracterizado pela excitação de materiais cristalinos, semicondutores ou isolantes, normalmente, devido à exposição à radiação ionizante e cuja emissão é estimulada por exposição a luz. Contudo, é preciso atentar-se para não confundir a OSL com a fotoluminescência (PL, do inglês *Photoluminescence*).

A fotoluminescência é a excitação dos elétrons pela absorção de luz visível ou ultravioleta, emitindo luz espontaneamente ao retornar para o estado fundamental. Neste processo, a luminescência emitida não depende necessariamente da exposição à radiação ionizante, ao contrário do processo OSL, cuja emissão deve-se a irradiação prévia do material. Caso este fenômeno aconteça com um material que foi exposto à radiação ionizante, proporcionalmente a essa exposição, esse mecanismo da fotoluminescência é denominado radiofotoluminescência (RPL, do inglês *Radiophotoluminescence*) (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

A primeira aplicação da OSL como uma técnica para dosimetria pessoal foi proposta em 1956, por Antonov-Romanovskii *et al.*, e posteriormente, na década de 80, a OSL passou a ser bastante utilizada para datação, dosimetria ambiental e retrospectiva (*apud* CHEN e McKEEVER, 1997). A utilização e o desenvolvimento desta técnica cresceu consideravelmente nas últimas décadas, ampliando, assim, os interesses pelas aplicações em diversas áreas, como medicina, arqueologia, geologia e outros.

Com isso, aumentaram também as investigações no intuito de encontrar materiais com alta eficiência para estimulação óptica e sensibilidade à radiação, bem como um baixo desvanecimento (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003). Atualmente, dois materiais apresentaram

tais características e são comercializados como detectores OSL: BeO e Al₂O₃:C; além deles, vários outros vêm sendo estudados.

O processo da OSL inicia com a exposição do detector à radiação ionizante. Nesta etapa, a excitação provoca o deslocamento dos elétrons para a banda de condução, gerando buracos na banda de valência. Os elétrons livres e os buracos são capturados pelos defeitos existentes no detector e permanecem em estado de latência, conhecido como estado metaestável. No processo de leitura, o detector é estimulado por fontes de luz com determinado comprimento de onda, ocasionando a recombinação dos pares elétrons-buracos. A emissão de luz visível, que será captada, é relacionada com a quantidade de dose absorvida (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

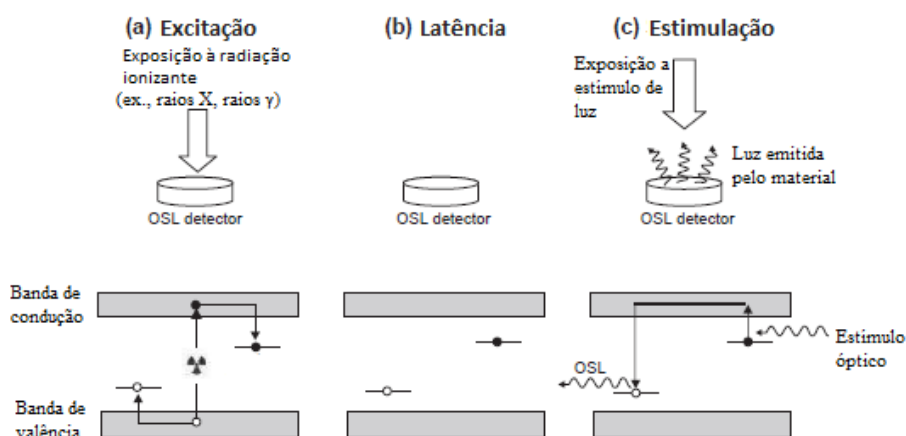


Figura 5 – Processo OSL (a) Excitação do material devido à exposição à radiação ionizante; (b) os elétrons livres e os buracos são capturados pelas armadilhas; (c) o detector é exposto à luz, os pares elétrons-buracos recombinam-se e a luz OSL é emitida. Adaptado de (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

O processo TL é similar ao processo OSL, descrito anteriormente, diferenciando somente a fonte de estímulo, que para a TL, trata-se de estimulação térmica. Ambas técnicas possuem vantagens e desvantagens; no entanto, algumas vantagens despertaram o interesse de muitos pesquisadores para a técnica OSL.

Uma das vantagens da OSL é não sofrer o efeito do “*quenching* térmico”, já que o estímulo é óptico e não térmico, como na TL. Sendo assim, as medidas podem ser realizadas em temperatura ambiente, o que reduzirá a perda de eficiência na luminescência. Uma vantagem também, é a possibilidade de medir mais de uma vez o sinal OSL da amostra, enquanto na TL, todas armadilhas preenchidas são completamente esvaziadas, perdendo todo o sinal (MCKEEVER e MOSCOVITCH, 2003). Outra vantagem, muito importante nesse

trabalho, é poder usar os materiais OSL inseridos em um polímero, o que seria muito complicado para um material TL.

Além de permitir múltiplas leituras, existem diferentes modos de produção da luminescência opticamente estimulada, sendo os mais populares: o modo onda contínua (CW-OSL) e o modo pulsado (PSOL). O CW-OSL é caracterizado por intensidade e comprimento de onda constantes, enquanto que o POSL possui um estímulo de luz pulsada com modulação em frequência e largura de pulso apropriada (McKEEVER, 2001).

O modo CW-OSL é o mais tradicional e consiste em estimular a amostra com um determinado comprimento de onda, selecionado por um monocromador ou filtro, com intensidade constante. A medida da emissão é realizada de forma simultânea e contínua até que todas armadilhas sejam esvaziadas e o sinal se mantenha constante (THOMSEN *et al.*, 2008). Nessa modalidade é importante a utilização de filtros para distinguir a luz de estimulação da luz OSL emitida.

No modo POSL, as amostras são estimuladas por pulsos de luz e a leitura da emissão OSL é realizada durante o intervalo entre um pulso e outro. A luz usada para estimular e a luz emitida são diferenciadas através do tempo de resolução. À vista disso, a frequência de modulação e a largura de pulso são determinadas de acordo com o tempo de vida da luminescência (AKSELROD e McKEEVER, 1999).

O aspecto da curva de decaimento OSL é comumente associado a um decaimento exponencial; no entanto, essa característica está relacionada com modelos simples. No geral, ela varia de acordo com o material, dose absorvida, profundidade de armadilhas e outros fatores. Na estimulação óptica, a probabilidade $f(E)$ dos elétrons e buracos escaparem das armadilhas com profundidade E é dada por:

$$f(E) = \phi\sigma(E) \quad (3.6)$$

na qual ϕ é o fluxo de fótons, σ é a seção de choque de fotoionização (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003). Dessa forma, para o modo CW-OSL a intensidade, o comprimento de onda e a temperatura são constantes ao longo do tempo, enquanto que no POSL, a dependência com o tempo pode ser descrita pelas equações 3.7 e 3.8:

$$\phi(t) = \phi_0, t_0 \leq t < t_0 + \Delta t \quad (3.7)$$

$$\phi(t) = 0, (t_0 + \Delta t) \leq t < t_0 + \tau \quad (3.8)$$

sendo τ é o período entre um pulso e o outro.

Considerando o modelo simples para OSL que descreve, por meio de um conjunto de equações diferenciais, a transferência de cargas no processo de emissão de luz, similar ao modelo simples termoluminescente proposto por Adirovich (1956), e assegurando a neutralidade de cargas (*apud* CHEN e McKEEVER, 1997), temos que:

$$m = n_c + n \quad (3.9)$$

em que o número de elétrons livres na banda de condução (n_c) e o número de elétrons capturados (n) é proporcional ao de buracos aprisionados. Dessa forma, a variação temporal é dada pela equação 3.10:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (3.10).$$

Admitindo a condição de quase equilíbrio ($|dn_c/dt| \ll |dn/dt|$ e $n_c \ll n, m$) e que todos os elétrons se recombinaem emitindo luminescência (YUKIHARA e McKEEVER, 2008), temos que a intensidade OSL é expressa por:

$$I_{(OSL)} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf \quad (3.11)$$

que é proporcional à variação da concentração de elétrons capturados por tempo, sendo a solução para esta equação diferencial dada por:

$$n = n_0 e^{-\sigma\phi t} \quad (3.12)$$

na qual n_0 é o número inicial de elétrons aprisionados em $t = 0$. Assim, para o modo CW-OSL, em que o comprimento de onda apropriado é mantido constante, a intensidade pode ser obtida facilmente pela equação 3.13:

$$I_{(OSL)} \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = nf = n_0 \sigma \phi e^{-\sigma\phi t} \quad (3.13).$$

Para o modelo simplificado, a intensidade OSL decai exponencialmente com o tempo e tem uma correlação com a probabilidade f . Entretanto, em situações reais, deve-se considerar os diversos tipos de armadilhas presentes nos cristais; assim, a forma da curva será uma superposição de diferentes decaimentos exponenciais (YUKIHARA e McKEEVER, 2008).

As armadilhas são níveis na banda proibida e estão correlacionadas com a emissão OSL, podendo ser classificadas em quatro tipos: armadilhas rasas (nível 1), armadilhas dosimétricas (nível 2), armadilhas profundas (nível 3) e armadilhas para buracos (nível 4). As armadilhas rasas liberam aos poucos as cargas capturadas com uma taxa estabelecida pela profundidade (E) e pela temperatura (CHEN e McKEEVER, 1997). As armadilhas dosimétricas são aquelas que fornecem o sinal OSL ao liberar as cargas; no entanto, essas cargas podem ser capturadas pelas armadilhas profundas, que são responsáveis pela sensibilidade do cristal em relação a emissão OSL (YUKIHARA e McKEEVER, 2008).

No modelo simplificado consideramos apenas um nível para elétrons na banda proibida e uma única armadilha para buracos, que atua também como um centro de recombinação. Além disso, assumimos que há emissão de luz em todas recombinações (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003). Para situações com mais armadilhas, foi estabelecida uma formulação matemática que considera os vários níveis presentes na banda de *gap*, descrito na equação 3.14:

$$\frac{dn}{dt} = n(t)f - [N - n(t)]A_n n_c(t) \quad (3.14)$$

$$\frac{dm}{dt} = -mA_m n_c \quad (3.15)$$

sendo N o número total de armadilhas, A_n a probabilidade de retração, m concentração de buracos e A_m é probabilidade de recombinação (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). Fazendo as mesmas considerações do modelo simples, a condição de quase equilíbrio e a neutralidade de cargas, temos que:

$$n_c = \frac{nf}{(N - n)A_n + mA_m} \quad (3.16)$$

Para o caso particular, em que a retratação é forte, $N \gg n$ e $A/A_m = 1$, temos um modelo de segunda ordem (CHEN e McKEEVER, 1997), expresso por:

$$I_{(OSL)} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2 f}{N} \quad (3.17)$$

reescrevendo,

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{f}{NR} dt \quad (3.18).$$

Integrando ambos os lados,

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -\int_0^t \frac{f}{N} dt \quad (3.19)$$

$$-\left(\frac{1}{n}\right) + \left(\frac{1}{n_0}\right) = -\frac{ft}{N} \quad (3.20)$$

e multiplicando ambos lados por $-n_0$ e isolando n , chegamos a:

$$n(t) = n_0 \left(1 + \frac{n_0 ft}{N}\right)^{-1} \quad (3.21).$$

Substituindo 3.18 em 3.14, a intensidade para o modelo de segunda ordem $I_{(OSL)} \propto |dn/dt|$ é dada por:

$$I_{(OSL)} \propto \frac{n_0^2 f}{N} \left(1 + \frac{n_0 ft}{N}\right)^{-2} \quad (3.22)$$

De maneira similar para casos de ordem geral, temos:

$$I_{(OSL)} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^b f}{N^{b-1}} \quad (3.23)$$

no qual b é um parâmetro cinético. A intensidade da curva de decaimento OSL para cinética de ordem geral é expressa por (YUKIHARA e McKEEVER, 2011):

$$I_{(OSL)} = \frac{n_0^b f}{N^{b-1}} \left[1 + (b-1) \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} ft\right]^{-\frac{b}{b-1}}, \quad (3.24)$$

para $b \rightarrow 1$ a equação acima representa o modelo simples e quando $b \rightarrow 2$ obtém-se o modelo de segunda ordem.

Deve-se levar em consideração que em situações reais existe uma variedade de centros de recombinação radiativos e não radiativos, além de diferentes tipos de armadilhas e condições especiais. Portanto, na prática é muito mais complexa e nem sempre a superposição de decaimentos exponenciais será válida (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

O sistema de leitura OSL é constituído basicamente de uma fonte de luz, um tubo fotomultiplicador (PMT, do inglês *photomultiplier tube*), filtros de estimulação e de detecção, ilustrados na Figura 6. A luz incidente da fonte passa pelos filtros de estimulação que irão seleccionar um determinado comprimento de onda ou faixa de energia adequada para estimulação do dosímetro OSL específico. A luz emitida pelo material atravessa o filtro de detecção, que diferencia a luz de estimulação da luz OSL emitida pelo dosímetro. Por conseguinte, a luz atinge a entrada óptica do tubo fotomultiplicador sendo coletada e quantificada por um sistema eletrônico.

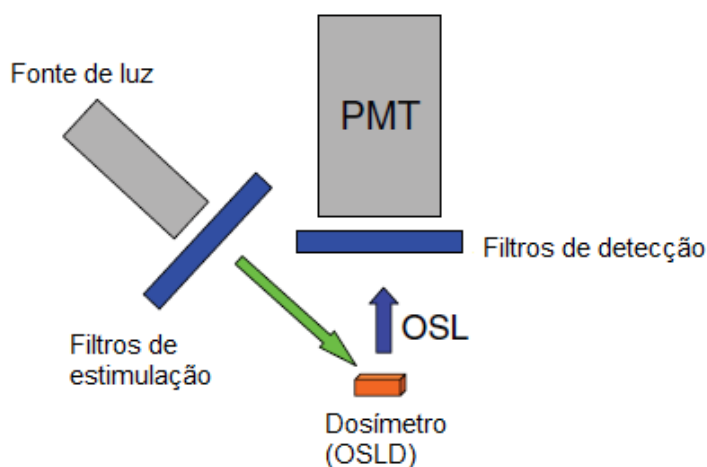


Figura 6 – Sistema de leitura OSL. Adaptado de (YUKIHARA E McKEEVER, 2008).

No tubo fotomultiplicador encontra-se o fotocátodo, uma camada que converte a quantidade luz recebida em fotoelétrons. Esses elétrons serão direcionados a uma sequência de vários dinodos, responsáveis pela aceleração e amplificação dos elétrons devido a emissões secundárias. Posteriormente, os elétrons atingem o ânodo produzindo uma corrente elétrica, que é captada por um dispositivo eletrônico, que relaciona o sinal obtido com a dose de radiação absorvida.

A fonte de luz utilizada para estimular o dosímetro OSL, normalmente, é do comprimento de onda da luz verde (525 nm) ou azul (470 nm). É importante definir bem a luz de estimulação apropriada para cada material, bem como escolher cuidadosamente os filtros de estimulação e detecção a fim de aumentar a coleta de fótons e a sensibilidade do leitor OSL (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

A determinação dos tipos de fontes de estimulação a serem utilizadas depende principalmente da banda de emissão OSL do material e da modalidade a ser empregada. Além disso, deve ser considerada a distribuição espectral da fonte, intensidade de estimulação e diferentes propriedades do material (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). Outras fontes de luz que podem ser utilizadas são lâmpadas de halogêneos de tungstênio, LEDs verdes e azuis, lasers, diodos emissores de radiação infravermelha (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2010).

3.5 GRANDEZAS E PARÂMETROS DOSIMÉTRICOS

As grandezas e os parâmetros dosimétricos foram estabelecidas pelos órgãos internacionais, *International Commission on Radiological Protection* (ICRP) e a *International Commission of Radiation Units and Measurements* (ICRU). Estes órgãos são responsáveis por indicar medições, grandezas e sugerir normatizações relativas à física das radiações ionizantes.

A demanda para a criação dessas grandezas decorreu da necessidade de estabelecer valores de referências para proteção radiológica de indivíduos ocupacionalmente expostos (IOE) e para quantificar exposições internas e externas da população à radiação (OKUNO e YOSHIMURA, 2010). Assim sendo, foram introduzidas pela ICRP e ICRU as grandezas de proteção e as grandezas operacionais.

As grandezas de proteção indicam limites de exposição à radiação no organismo humano, no entanto, não são diretamente mensuráveis. Para isso, as grandezas de proteção são correlacionadas com as grandezas operacionais. As grandezas operacionais são utilizadas para monitoração individual e de área a partir das respostas dos instrumentos de medição.

O instrumento em desenvolvimento neste trabalho trata-se de um dosímetro, e este relaciona a exposição à radiação com a quantidade de dose absorvida. A quantidade de dose absorvida é uma das grandezas operacionais relevantes no desenvolvimento desta pesquisa. Portanto, a dose absorvida (D) é definida como a quantidade de energia (dE) depositada em relação à unidade de massa (dm) do tecido absorvedor, como mostra a equação 3.25. Sua unidade de medição é definida no sistema internacional (SI) como gray (Gy) e equivale a 1 J/kg.

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (3.25)$$

A exposição é uma outra grandeza de interesse nessa pesquisa, e trata-se da medida da capacidade das radiações, raios X e gama, de ionizarem o ar. As cargas elétricas de mesmo sinal produzidas pelo ar e resultantes das ionizações feitas por partículas carregadas são quantificadas em relação a unidades de massa do ar. Sendo assim, a exposição (X) é definida como valor absoluto da carga total de íons de mesmo sinal (dQ) pelo elemento de volume do ar com massa (dm), equação 3.26. Sua unidade estabelecida no SI é o coulomb/quilograma (C.kg⁻¹), que corresponde a sua antiga unidade roentgen (R) por 1R=2,58*10⁻⁴ C.kg⁻¹.

$$X = \frac{dQ}{dm} \quad (3.26)$$

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) permite estudar qualitativamente e quantitativamente estruturas de diferentes tipos de materiais em nível atômico. Esta técnica possibilita, por exemplo, a identificação e a caracterização de fases cristalinas, estimar parâmetros de rede, determinar orientação do cristal, entre outros.

O fenômeno de difração ocorre ao incidir um feixe de raios X em um material, cuja estrutura esteja regularmente espaçada, sendo que este espaçamento tenha a mesma magnitude do comprimento de onda dos raios incidentes. Assim, quando os feixes interagem com os elétrons dos átomos, são emitidos raios X em todas as direções, gerando um padrão de interferência das ondas eletromagnéticas.

A difração é, portanto, um fenômeno de dispersão e não envolve nenhum novo tipo de interação entre os raios X e átomos (CULLITY, 1956). Quando esta dispersão é coerente, não há mudança na fase e nem perda de energia, de forma que contribuem mutuamente para formar feixes difratados. Nestas condições, a difração de raios X é expressa pela Lei de Bragg (*ibid.*), dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.27)$$

onde n é a ordem de difração (números inteiros $n = 1, 2, 3 \dots$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente e cada plano. A Figura 6 ilustra o fenômeno da difração numa rede bidimensional.

Bragg mostrou fatos geométricos importantes, em que a difração ocorre apenas para os feixes e planos que estão coplanares e que o ângulo entre os feixes difratado e transmitido é sempre 2θ (CULLITY e STOCK, 2014).

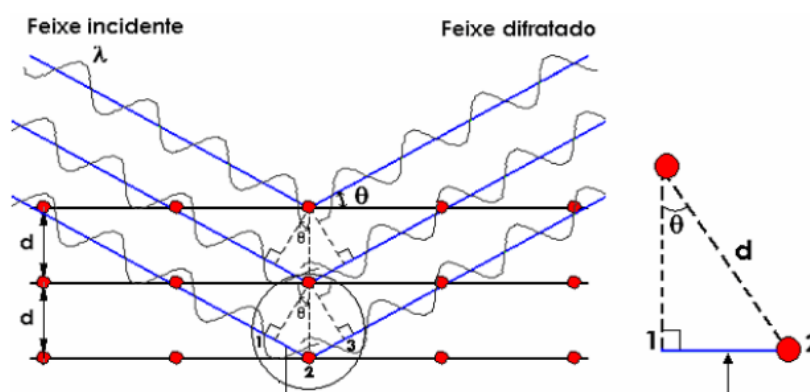


Figura 7 – Representação da Lei de Bragg (BATISTA e SANTOS-FILHO, 2016)

O equipamento de DRX é composto basicamente por um tubo de raios X, um detector móvel e um difratômetro ou uma câmara de Debye-Scherrer, que contém um porta-amostra, no qual é direcionado um feixe de raios X monocromático. A câmara de Debye-Scherrer foi bastante utilizada nos anos 80; no entanto, seu uso é limitado para situações em que há pouca disponibilidade de material, ou ainda, para estudos de parâmetros cristalográficos (KAHN, 2017).

Nos difratômetros atuais, o feixe é captado e detectado por um conjunto geométrico específico de detectores, que é conhecido por geometria Bragg-Brentano. De forma simplificada, o difratômetro é constituído por goniômetro e acessórios de recepção do feixe, no qual os ângulos entre eles são acoplados de forma que o suporte da amostra rotaciona um ângulo θ e o detector um ângulo de 2θ (OLIVEIRA, 2005).

Comumente, utilizam-se amostras na forma de pó para análises a partir da difração de raios X, sendo esta forma de estudo conhecida como método de difração de pó. Ao incidir o feixe de raios X em diferentes ângulos numa amostra pulverizada, com uma granulometria menor que $75 \mu\text{m}$, e variando o ângulo de espalhamento 2θ desde 0° até 180° , obtemos o registro da intensidade em relação ao ângulo difratado através de picos (BLEICHER e SASAKI, 2000).

O padrão difratométrico é único para cada material, assim como cada composto possui planos cristalográficos específicos relacionados com as ligações atômicas, que são indexados por três índices, a saber: h, l e k (hkl), conhecidos como Índices de Miller (KLUG e ALEXANDER, 1974; CULLITY e STOCK, 2014). A determinação dos Índices de Miller permite obter informações estruturais do cristal, relacionando os índices a cada linha de difração. Além disso, é relevante conhecer as simetrias do conjunto atômico do material, que podem ser triclinico, romboédrico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico.

Após aplicar a técnica de difração de raios X, é possível identificar propriedades específicas que caracterizam determinado composto cristalino a partir dos picos e reflexões de Bragg obtidos pelo método. Assim, a interpretação dos difratogramas pode ser realizada por softwares e comparados com um banco de dados cristalográficos mantido pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD), que comporta dados relativos a mais de 300.000 materiais cristalinos (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009).

O difratograma obtido dispõe de um conjunto de informações relevantes sobre a estrutura dos cristais. Pequenas alterações no tamanho, altura, intensidade e localização possibilitam reconhecimento tanto de fases cristalinas como do composto químico formado. A dificuldade de interpretação do padrão obtido depende do número e complexidade estrutural das fases do material, e também, da quantidade de informação desejada (KLUG e ALEXANDER, 1974).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para obtenção do MgB_4O_7 com diferentes proporções de dopantes, assim como para preparação dos filmes poliméricos. São descritos, também, os mecanismos e os procedimentos de medições para investigação das amostras, que são difração de raios X (DRX) e luminescência opticamente estimulada (OSL).

A produção e a preparação das amostras foram realizadas no Laboratório de Física Médica (LFM) e no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) da Universidade Federal de Sergipe – UFS. As medições e a coleta de dados para aquisição dos resultados foram feitas no Laboratório de Difractometria de Raios X pertencente ao DFI/UFS e os testes de luminescência no Centro de Metrologia das Radiações (CMR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.1 PRODUÇÃO DO MgB_4O_7 POR SÍNTESE DO ESTADO SÓLIDO

O crescimento dos cristais de MgB_4O_7 por diferentes métodos tem sido amplamente estudado na Universidade Federal de Sergipe, sendo adotada nesta pesquisa, a rota de síntese por estado sólido (LIMA *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2015). A síntese do estado sólido consiste na mistura de reagentes de partida, óxidos ou carbonatos, em proporções estequiométricas. Após a trituração e homogeneização, a mistura é submetida a um tratamento térmico com temperaturas elevadas, próximas ao ponto de fusão dos reagentes.

Nesta reação, a presença dos defeitos é muito importante, uma vez que, no processo de mistura, os defeitos permitem que átomos da matriz hospedeira migrem para as vacâncias ou íons intersticiais, possibilitando a difusão dos átomos em materiais sólidos (CALLISTER, 2007). Ainda que necessite de altas temperaturas, é um método simples e funcional.

Para a produção das amostras pela reação de estado sólido, utilizou-se como reagentes de partida o óxido de magnésio – MgO (Sigma-Aldrich, 98% de pureza) e o ácido bórico – H_3BO_3 (Sigma-Aldrich com 99% de pureza e Merck com 99,5% de pureza). A quantidade dos reagentes foi calculada em proporções estequiométricas e os dopantes em relação ao peso total.

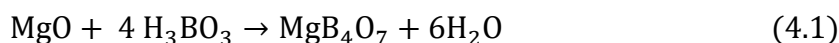
Designou-se como dopante o íon terra rara óxido de cério (Sigma-Aldrich, 99% de pureza), e como codopante, o carbonato de lítio (Sigma-Aldrich, 99% de pureza). A escolha da dopagem e codopagem fundamenta-se em resultados encontrados por Yukihiro *et al.* (2017) e

em estudos realizados na UFS por SOUZA *et al.* (2017) em relação a luminescência opticamente estimulada do MgB_4O_7 . A Tabela 2 apresenta as dopagens e codopagens dos materiais.

Tabela 2 – MgB_4O_7 produzido por síntese do estado sólido, dopado e codopado com cério (Ce) e lítio (Li) em diferentes proporções.

| Amostra | Dopagem (%) | Codopagem (%) |
|--|-------------|---------------|
| MgB_4O_7 | - | - |
| MgB_4O_7: Ce | 0,5 | - |
| MgB_4O_7: Ce, Li | 0,5 | 0,1 |
| MgB_4O_7: Ce, Li | 0,5 | 0,5 |

A reação química que descreve a formação do composto por síntese do estado sólido é descrita na equação 4.1:



O processo de produção dos compostos iniciou-se a partir da mistura dos reagentes de partida, pesados em balança analítica, e macerados em um almofariz de ágata com o auxílio do pistilo. Este procedimento foi executado durante 10 minutos, continuamente, com o intuito de reduzir o tamanho dos grãos e favorecer a difusão dos íons entre os reagentes e dopantes.

Após a homogeneização, o pó resultante foi colocado em um béquer com uma barra magnética sob agitação contínua e temperatura constante de 100 °C por 1 hora. A finalidade desta etapa foi a evaporação da água devido a higroscopicidade do H_3BO_3 e do MgO .

O pó foi homogeneizado novamente e em seguida foi transferido para um cadinho de alumina e conduzido para a etapa de calcinação. A calcinação foi feita em forno elétrico tipo mufla, da marca EDG-1800 com potência de 1700 W, no Laboratório de Física Médica da UFS. A temperatura utilizada foi de 900 °C durante 7 horas com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min até atingir a temperatura ambiente.

O produto final foi um pó esbranquiçado com textura porosa e pronto para ser triturado. Por conseguinte, o material foi fracionado em pequenas partes e macerado com pistilo em almofariz de ágata. Os grãos foram peneirados e selecionados em tamanhos entre 45 e 75 μm e menores que 45 μm , a partir de peneiras comerciais de 200 *mesh* e 400 *mesh*. O fluxograma de cada etapa de produção é mostrado a seguir.

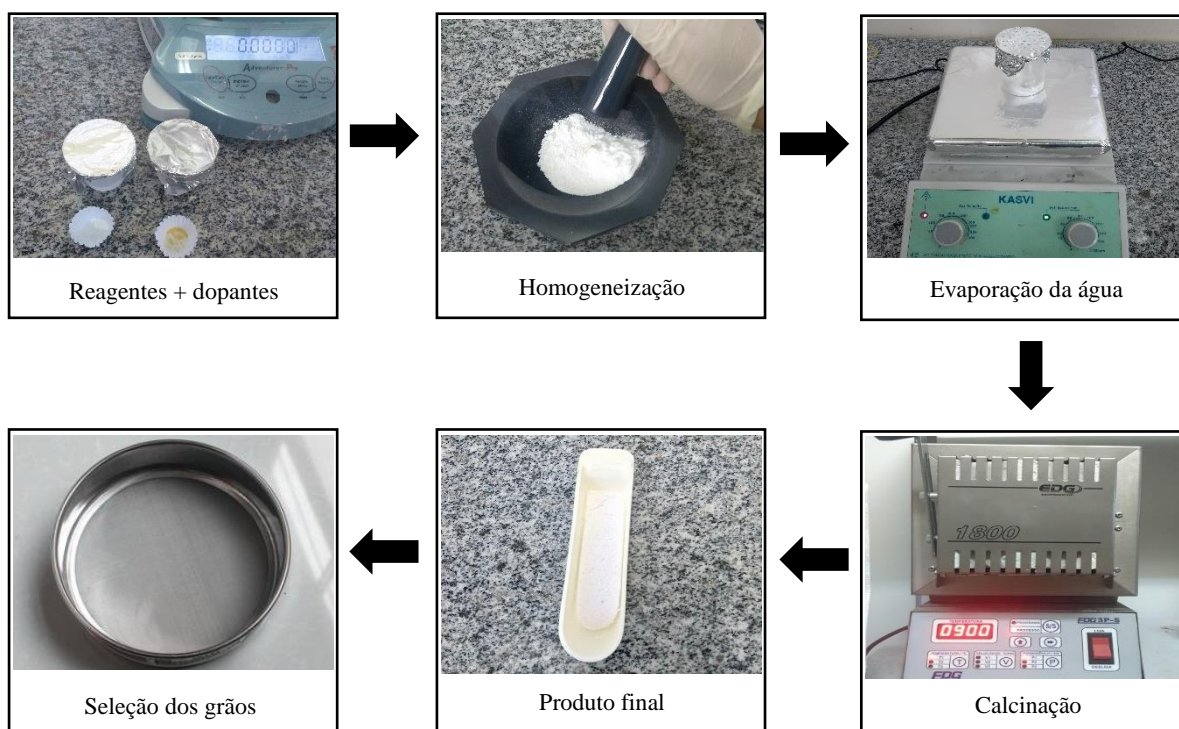


Figura 8 – Fluxograma dos procedimentos realizados para a produção do MgB_4O_7 .

4.1.1 Adição do MgB_4O_7 aos solventes

O pó resultante com diferentes granulometrias ($x < 45 \mu\text{m}$ e $45 < x < 75 \mu\text{m}$) foi adicionado aos possíveis solventes a serem utilizados na produção de filmes poliméricos de PVC. Já que a dissolução do PVC em solventes é imprescindível para a formação dos filmes (LEWIN, 2007). Existe uma variedade de solventes adequados para o PVC; no entanto, cinco deles foram escolhidos para serem investigados, sendo eles: acetona-benzeno, diclorometano, clorofórmio, tetraidrofurano (THF) e ácido fórmico.

Inicialmente, o primeiro solvente utilizado para estudo com PVC foi ciclohexanona, depois outros solventes passaram a ser estudados também, como o tetraidrofurano e o dimetilformamida (*ibid.*). A escolha do solvente adequado varia de polímero para polímero; além disso, deve-se levar em consideração o custo-benefício, bem como a técnica e as condições adequadas para a produção. A Tabela 3 descreve os solventes investigados nesta pesquisa.

Tabela 3 – Descrição dos solventes investigados: acetona, benzeno, diclorometano, clorofórmio, tetraidrofurano e ácido fórmico (PubChem).

| Solventes/ Fórmula | Pureza/ Fabricante | Características | Aplicações |
|------------------------------|------------------------|--|--|
| Acetona C_3H_6O | 99,5% Neon | Líquido incolor, volátil, odor forte, altamente inflamável e baixa toxicidade; | Utilizada pelas indústrias farmacêuticas, têxteis e de cosméticos. |
| Benzeno C_6H_6 | 99,5% Sigma Aldrich | Líquido incolor, volátil, odor similar ao da gasolina, altamente tóxico e inflamável, carcinogênico; | Utilizado principalmente na indústria química para produção de lubrificantes, borrachas, detergentes, na gasolina e outros. |
| Diclorometano CH_2Cl_2 | 99,5% ISOFAR | Líquido incolor, odor adocicado, imiscível em água, volátil, toxicidade relativamente baixa; | Utilizado pela indústria farmacêutica e alimentícia, para produção de café descafeinado, extração de lúpulo e como agente desengordurante. |
| Clorofórmio $CHCl_3$ | 99,8% Synth | Líquido incolor, odor característico, volátil, alta toxicidade, carcinogênico; | Utilizado como solvente na indústria farmacêutica e na produção de corantes e pesticidas. |
| Tetraidrofurano C_4H_8O | 99% Sigma Aldrich | Líquido incolor, odor similar ao éter, baixa viscosidade, inflamável, miscível em água; | Tem sido frequentemente usado para produção de polímeros e vernizes. |
| Ácido fórmico CH_2O_2 | 99% Sigma Aldrich | Líquido incolor, odor pungente, corrosivo para metais e tecidos, altamente tóxico e inflamável; | Utilizado como conservante e agente antibacteriano na alimentação animal, produção de borrachas, desinfetante em medicina e outros. |

Para verificar a ação dos solventes na resposta luminescente do MgB_4O_7 , o pó obtido foi misturado com os solventes descritos anteriormente, sendo pesados 400 mg de pó para cada

4 g de solvente. O pó e o solvente foram colocados em placas de Petri sob agitação com auxílio de uma barra magnética. As placas foram deixadas por cerca de 3 h sob agitação até a completa evaporação dos solventes.

Os pós obtidos adicionados aos diferentes solventes foram utilizados para a produção de pastilhas para análises de luminescência opticamente estimulada e difração de raios X.

4.1.2 Produção e tratamento de reutilização das pastilhas

Para investigação da luminescência opticamente estimulada do material, as amostras foram preparadas na forma de pastilhas. Para produção das pastilhas, o material foi misturado ao politetrafluoretileno (Teflon®), com o intuito de melhorar a aglutinação do material, e garantir uma resistência mecânica das pastilhas. As pastilhas foram preparadas com uma proporção de 1:1 entre a massa do MgB_4O_7 e a massa do Teflon, de forma que a massa total da pastilha fosse de $(0,04 \pm 0,01)$ g. Sendo assim, o composto e o Teflon foram pesados em uma balança manual, e armazenados durante 1 h em um freezer, para garantir a estabilidade do Teflon e melhorar a homogeneização entre os materiais.

Os materiais foram homogeneizados com o auxílio de pistilo e almofariz de alumina, pesados, e em seguida colocados no interior do pastilhador. O material foi prensado com uma pressão uniaxial de 0,5 toneladas, numa prensa hidráulica pertencente ao CMR – IPEN. O material resultante foram pastilhas de 40 mg, com 6 mm de diâmetro e aproximadamente 0,8 mm de espessura.

Para melhorar a resistência mecânica e compactar os poros do material, as pastilhas foram sinterizadas à temperatura de 350 °C durante 30 minutos e 400 °C durante 1 hora, uma vez que a temperatura de fusão do Teflon é cerca de 340 °C (D'AMORIM *et al.*, 2013). As pastilhas foram colocadas em placas de alumínio e sinterizadas no forno 671 IRD/CNEN do laboratório CMR no IPEN. As pastilhas tiveram uma taxa de resfriamento livre até atingir a temperatura ambiente.

As pastilhas foram enumeradas com grafite para identificação e armazenadas em placas de acrílico com 3 mm de espessura (Figura 9). No processo de leitura, as pastilhas foram cuidadosamente posicionadas, de forma que o lado com grafite ficasse em contato com o porta-amostra metálico, a fim de evitar a absorção de luz.

O tratamento para a reutilização das amostras foi o tratamento óptico. Após a leitura dos dosímetros, eles foram submetidos a um tratamento óptico com exposição à luz fluorescente

branca e intensa, durante o período de 1 hora. Os resultados indicaram que este tempo era suficiente para a redução do *background* e reutilização das pastilhas.

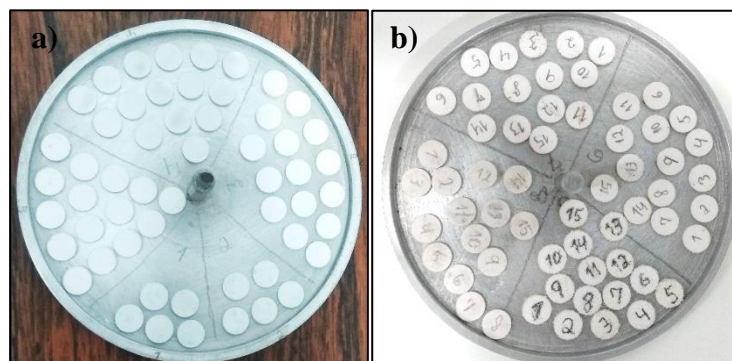


Figura 9 – (a) Pastilhas após a sinterização e (b) Pastilhas identificadas.

4.2 SÍNTESE DE FILMES POLIMÉRICOS (CASTING)

Recentemente, uma grande atenção vem sendo dada ao desenvolvimento dos filmes poliméricos carregados com cristais dosimétricos (SOUZA *et al.*, 2017). Nesta pesquisa, os filmes foram obtidos a partir do método de produção conhecido como *casting*. Esta técnica consiste na formação de filmes a partir de soluções com evaporação lenta do solvente. A técnica *casting* representa uma rota alternativa, de baixo custo e eficiente para a produção de filmes poliméricos quando comparada a outras técnicas de produção de filmes (DOMENECH *et al.*, 2004).

Os materiais utilizados para a formação da solução filmogênica foram o PVC (com peso molecular médio de 43000 g/mol), e o dibutilftalato adquiridos da Sigma-Aldrich, e os solventes, acetona (99,5% de pureza), da marca Neon, e o benzeno (99,7% de pureza), da marca Sigma-Aldrich. A solução com os solventes foi preparada numa proporção de 40:60% do peso da acetona-benzeno.

A preparação da solução filmogênica do polímero ocorreu em um balão de Erlenmeyer, a uma temperatura constante de 50 °C, monitorada com auxílio de um termômetro de mercúrio. Inicialmente, adicionou-se uma quantidade de 10% do peso dos cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ em relação ao peso do PVC, numa solução dos solventes acetona-benzeno. Os cristais e os solventes permaneceram sob agitação constante durante 15 minutos.

Em seguida, acrescentou-se 15% do peso do PVC em relação ao peso da solução, permanecendo sob agitação mecânica durante 1 hora. Nesta etapa, o polímero deve ser devidamente dissolvido, de forma que a solução se torne homogênea e os cristais estejam

distribuídos uniformemente. Posteriormente, o dibutilftalato foi introduzido com uma proporção de 10% do peso da solução, e mantido sob agitação durante 1 hora. Após este período a solução filmogênica está pronta para ser transferida para as placas Petri de vidro. O esquema de produção dos filmes está representado na Figura 10.

Em um momento anterior, as placas Petri passaram por procedimentos de limpeza, com o intuito de evitar possíveis contaminações na superfície que serão utilizadas como suporte para os filmes. O primeiro estágio do procedimento de limpeza foi o banho ultrassônico. No banho ultrassônico, as placas foram sonicadas durante 10 minutos numa solução com detergente neutro e, logo após, as placas foram enxaguadas em água corrente. E em seguida, foram imersas em água destilada e depois em álcool, sendo mantidas sob agitação durante 10 minutos em cada etapa.



Figura 10 – Fluxograma do processo de produção dos filmes compostos com cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ pela técnica *casting*.

Numa tentativa de eliminar qualquer tipo de impureza presente nas placas, foi utilizada no segundo estágio a solução piranha composta por peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), numa proporção de 1:3, conforme descrito nos procedimentos de limpeza

padrão. As placas de vidro foram mantidas imersas durante 15 minutos e, em seguida, enxaguadas com água destilada. Essa solução contribui para eliminação de impurezas orgânicas e para formação de substratos uniformes adequados para receber a solução filmogênica.

Determinadas quantidades de solução foram colocadas e pesadas nas placas Petri de vidro; imediatamente após isto, as placas foram fechadas com tampas de vidro e colocadas sobre um plano (Figura 11.a). As amostras permaneceram fechadas durante cerca de 12 horas em temperatura ambiente. Após este período, as tampas de vidro foram substituídas por tampas de papel alumínio, para que a evaporação do solvente ocorra de forma lenta e controlada (Figura 11.b).

No segundo dia, as tampas de papel alumínio foram mantidas e o procedimento continuou sendo realizado com o auxílio de exaustor. Depois de 12 horas, as tampas foram retiradas e o exaustor permaneceu ligado com movimento de ar constante, facilitando o processo de evaporação. No terceiro dia, as amostras foram levadas ao forno por 24 horas, para garantir a eliminação completa dos solventes (Figura 11.c).



Figura 11 – Processo de evaporação lenta dos solventes nos filmes compostos com cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (a) Utilização de tampas de vidro; (b) Utilização de tampas de papel alumínio; (c) Formação do filme poliméricos após o processo de evaporação lenta do solvente.

Em cada placa Petri de vidro foi inserida uma determinada massa da solução filmogênica, obtendo-se assim filmes com diferentes espessuras após o processo de evaporação do solvente. Além disso, foram utilizados diferentes tamanhos de grãos do cristal de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{,Li}_{0,5\%}$ na produção dos filmes, com o propósito de verificar as respostas luminescentes para cada granulometria.

Para facilitar a realização das medidas OSL, os filmes de cada placa foram cortados em 12 pequenos quadrados com cerca de $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ (Figura 12). A espessura média de cada pedaço foi medida com auxílio de um micrômetro externo analógico, da marca Mitutoyo, com precisão de $\pm 0,01\text{ mm}$, sendo selecionados para obtenção das medidas luminescentes, pedaços

com 100 μm , 300 μm e 400 μm . Os pedaços foram acomodados em placas de polimetilmetacrilato (PMMA) com 3 mm de espessura.

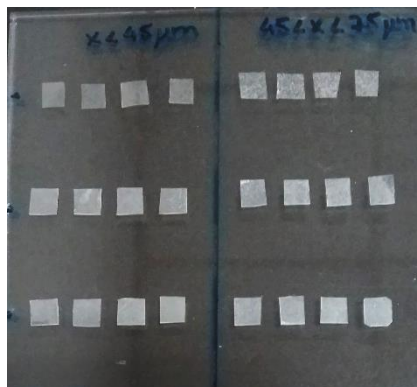


Figura 12 – Pequenos pedaços de filmes poliméricos compostos com cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com cerca de 4 mm \times 4 mm.

4.3 SISTEMAS DE RADIAÇÃO

4.3.1 Fonte de radiação beta

As amostras foram irradiadas numa fonte beta (Figura 13) de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, que possui uma taxa de dose de 0,1 Gy/s e atividade de 10,7 MBq de acordo com o certificado de calibração efetivado em junho de 2010. A fonte encontra-se no interior do equipamento de leitura TL/OSL Risø, pertencente ao Centro de Metrologia das Radiações (CMR) do IPEN. Para a irradiação, as amostras foram dispostas em um carrossel com *cups* (porta-amostras metálicos).



Figura 13 – Fonte Beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) acoplada à leitora TL/OSL Risø pertencente CMR-IPEN.

4.3.2 Fonte de radiação gama

As irradiações gama foram realizadas com uma fonte gama de ^{137}Cs pertencente ao Laboratório de Calibração de Instrumentos (LCI) do Centro de Metrologia das Radiações (CMR) localizado no IPEN. O irradiador de teleterapia *Ceasa-Gammatron* possui uma única fonte gama, com taxa de dose 0,32 mGy/s à distância de 1 metro.

As amostras foram posicionadas em placas de acrílico com 3 mm de espessura, e cobertos por uma placa com mesmo material e espessura, para garantir as condições de equilíbrio eletrônico. As placas foram agrupadas e colocadas dentro de uma caixa confeccionada com papel cartão preto, com objetivo de evitar o contato com a luz e a perda de sinal OSL.

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.4.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X, localizado no Núcleo de Competência em Petróleo e Gás – NUPEG/UFS. O equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker D8 Advance, que dispõe de ânodo de cobre (Cu) e radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,789010 \text{ \AA}$), operando em 40 kV/25 mA (Figura 14).



Figura 14 – Difratorômetro Bruker D8 Advance.

As medições foram efetuadas com amostras de MgB_4O_7 antes e depois da adição dos solventes, na forma de pó e com grãos menores que $45\ \mu\text{m}$. Na realização das medições, o difratômetro foi operado no modo de varredura contínua, em um intervalo de 10° a 80° e velocidade de varredura de aproximadamente $4^\circ/\text{min}$.

Os resultados obtidos foram utilizados para a identificação de fases cristalinas e para análise da ação dos solventes na estrutura do cristal, a partir da comparação com padrões de difratometria do banco de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) disponíveis no PDF2 (*Powder Diffraction File*).

4.4.2 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

As medições de luminescência opticamente estimulada foram obtidas a partir da leitora TL/OSL Risø (Figura 15), modelo DA-20, do Centro de Metrologia das Radiações no CMR–IPEN. A leitora é constituída essencialmente por um sistema de detecção de luz, fontes de radiação e um sistema de estimulação térmico e óptico. O sistema de detecção de luz é composto por filtros ópticos e uma fotomultiplicadora do tipo bialcalino EMI 9235QB, com eficiência máxima entre 200 e 400 nm (DTU Nutech, 2015).

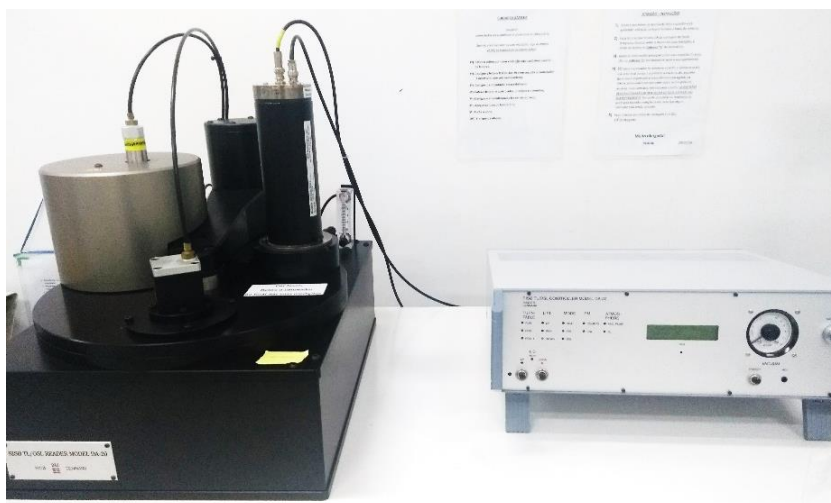


Figura 15 – Leitora TL/OSL Risø pertencente ao CMR-IPEN.

O sistema de estimulação de luminescência conta com um mecanismo de aquecimento, que pode variar a temperatura até 700°C para estímulos térmicos (TL), e um conjunto de LEDs azuis, verdes e vermelhos, para estímulos ópticos (OSL). As fontes de radiação encontram-se no interior da leitora, sendo elas uma fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e uma alfa (^{241}Am).

As leituras OSL foram realizadas com LEDs azuis e no modo de estímulo de onda contínua (CW-OSL), no qual o estímulo e a medição de emissão são realizados simultaneamente. Os parâmetros utilizados para a leitura OSL foi de 250 pontos e o tempo de leitura de 60 segundos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo serão expostos e discutidos os resultados experimentais voltados para a caracterização estrutural, óptica e dosimétrica dos filmes poliméricos carregados com o cristal de tetraborato de magnésio. Para a caracterização estrutural foram analisadas e discutidas as medidas obtidas na difração de raios X (DRX), nas quais foram verificadas as estruturas do MgB_4O_7 antes e depois da ação dos solventes. Em seguida, foi realizada a caracterização óptica e dosimétrica através da técnica de luminescência opticamente estimulada (OSL) das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$, com o intuito de investigar qual destas exibiu uma resposta luminescente mais intensa. Além disso, observou-se a resposta luminescente antes e depois da adição dos solventes ao cristal, com intuito de escolher o solvente que menos afetava o sinal luminescente. E, por fim, foi realizada a caracterização óptica e dosimétrica dos filmes produzidos com cristais de MgB_4O_7 .

5.1 ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O processo de produção das amostras foi descrito em materiais e métodos. A reação de estado sólido ocorreu com o controle da temperatura em 900 °C mantida por 7 horas, de acordo com os procedimentos descritos na literatura (SOUZA *et al.*, 2015). O cristal produzido foi de aparência policristalina com grãos brancos.

Foram feitas caracterizações desses cristais produzidos para garantir que o material luminescente era o desejado. As medidas de DRX realizadas permitiram identificar a formação das fases cristalinas e investigar as informações estruturais das amostras após serem submetidas à ação dos solventes, acetona-benzeno, clorofórmio, diclorometano, tetraidrofurano e ácido fórmico.

Inicialmente, foi analisado a amostra produzida com os reagentes da marca Sigma-Aldrich e calcinado em 900 °C. Ao analisarmos os padrões experimentais obtidos pela difração de raios X, o material produzido por síntese do estado sólido (método descrito no item 4.1) apresentou fases distintas. As fases encontradas correspondem a fase desejada, tetraborato de magnésio na forma $\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_2$, a fase espúria, tetraborato de magnésio hidratado na forma $\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_7$ e o excesso de ácido bórico na forma H_3BO_3 .

Para esta amostra foi utilizado a ficha cristalográfica ICSD 34397, que corresponde ao padrão do tetraborato de magnésio, para verificar a compatibilidade de seus picos principais, o padrão ICSD 34190 e o padrão ICSD 24711, que correspondem às fases na forma de tetraborato

de magnésio hidratado e ácido bórico, respectivamente. Verificou-se também as frações das fases presentes na amostra, na qual 70 % correspondem ao tetraborato de magnésio, 19 % ao ácido bórico e 11 % ao tetraborato de magnésio hidratado. Os padrões experimentais obtidos para o tetraborato de magnésio são apresentados na Figura 16.

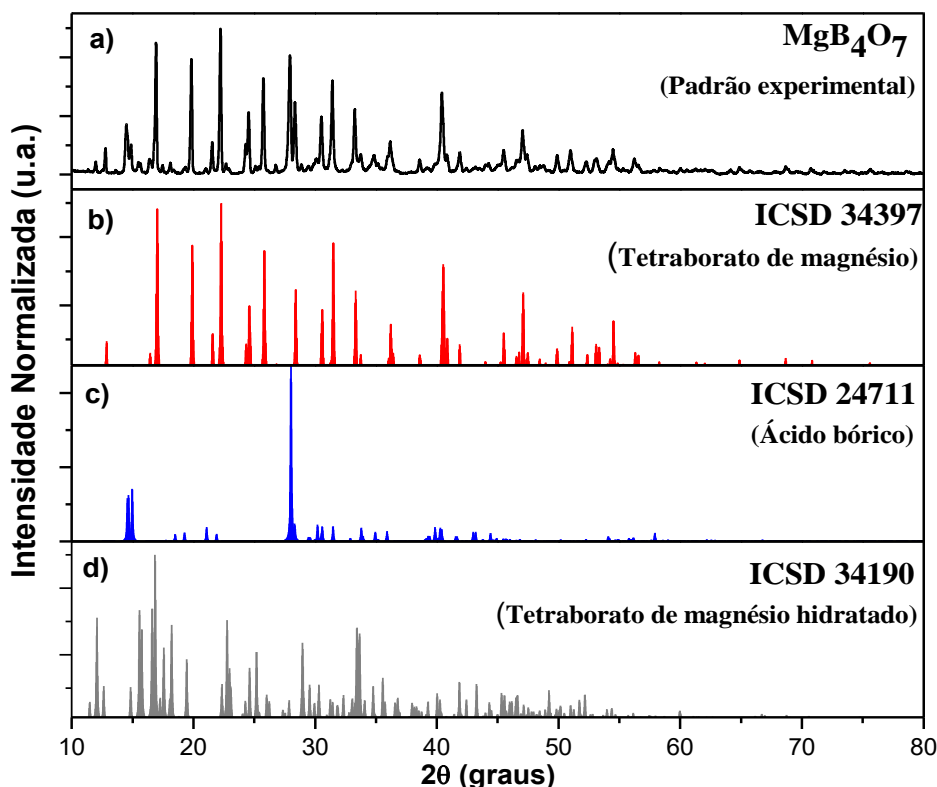


Figura 16 – (a) Padrão experimental do pó de MgB_4O_7 com reagente da marca Sigma-Aldrich e calcinado a 900 °C durante 7 h, em preto; (b) padrão ICSD 34397, equivalente à fase do tetraborato de magnésio, em vermelho; (c) padrão ICSD 24 711, correspondente à fase do ácido bórico, em azul; (d) padrão ICSD 34190, correspondente à fase do tetraborato de magnésio hidratado, em cinza.

Como houve formação de fases cristalinas distintas na amostra produzida com reagentes da Sigma-Aldrich, e os resultados apresentados na literatura indicavam a formação de uma única fase para materiais produzidos pela síntese de estado sólido e calcinados a 900 °C por cerca de 7 horas (SOUZA *et al.*, 2015, 2014), foi produzida uma nova amostra para comparação. A nova amostra do tetraborato de magnésio foi reproduzida com a mesma rota e com os mesmos procedimentos, diferenciando apenas a marca (Merck) do reagente H_3BO_3 utilizado, que tinha maior pureza do que a marca usada no primeiro lote (Sigma-Aldrich).

Na Figura 17 são exibidos os difratogramas referentes ao tetraborato de magnésio produzido com ácido bórico da marca Merck, o padrão ICSD 34397 e o padrão ICSD 2471, correspondentes ao tetraborato de magnésio e ao ácido bórico, respectivamente. As frações

obtidas para cada fase foram de 85 % para o tetraborato de magnésio e 15 % para o ácido bórico. Os padrões obtidos indicam que a fase do tetraborato de magnésio hidratado foi eliminada com a troca do reagente H_3BO_3 ; no entanto, alguns picos do ácido bórico ainda se encontram presentes no material, indicando que o ácido bórico não reagiu completamente. Dessa forma, o resultado obtido com a substituição do reagente H_3BO_3 da Sigma pelo da Merck aponta que o aumento da pureza dos reagentes possivelmente corroborou na produção do composto, visto que houve eliminação do tetraborato de magnésio hidratado.

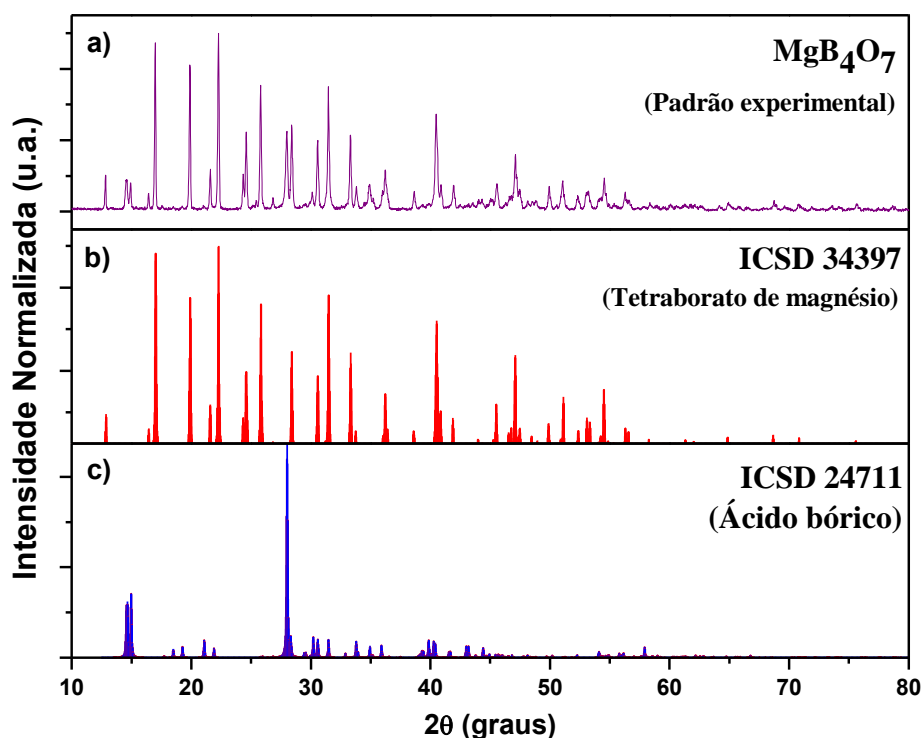


Figura 17 – (a) Padrão experimental do pó de MgB_4O_7 com reagente (H_3BO_3) da marca Merck, calcinado a 900°C durante 7 h, em roxo; (b) padrão ICSD 34397, correspondente à fase do tetraborato de magnésio, em vermelho; (c) padrão ICSD 24711, equivalente à fase do ácido bórico, em azul.

O tetraborato de magnésio quando submetido à ação de solventes pode apresentar mudanças estruturais. Diante disso, foi realizada uma análise qualitativa dos resultados do DRX, vide Figura 18. Ambos os testes com solventes foram realizados a partir de um mesmo pó, conforme descrito na metodologia, item 4.1.1. Observa-se, pela comparação entre os difratogramas experimentais, que o tetraborato de magnésio adicionado à acetona/benzeno, diclorometano, clorofórmio e tetraidrofurano apresentaram pequenas diferenças de intensidades com o padrão experimental do MgB_4O_7 , que não passou pela ação de nenhum solvente. Já no MgB_4O_7 adicionado ao ácido fórmico, é perceptível que houve alterações drásticas nas fases cristalinas do material.

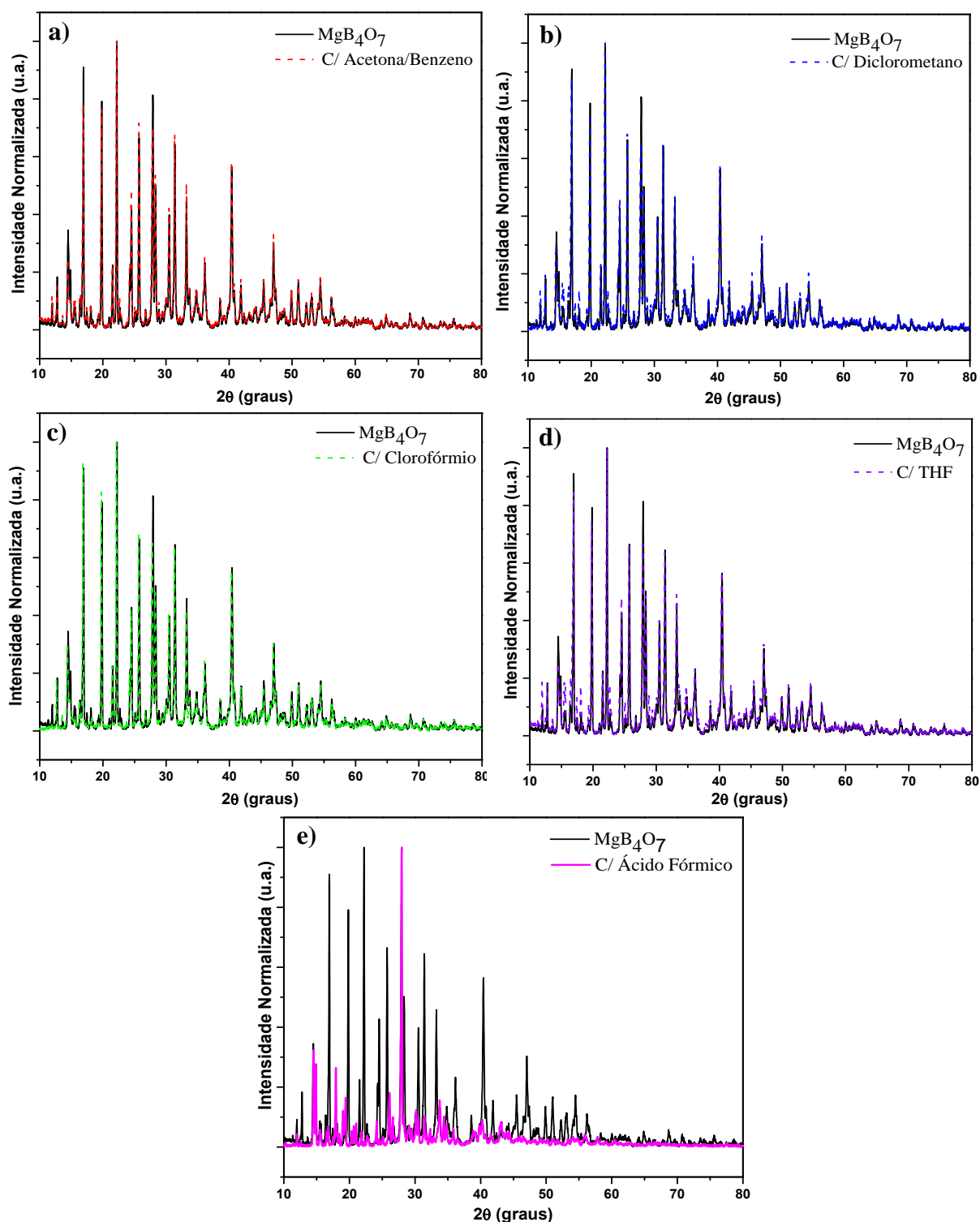


Figura 18 – Comparação entre os padrões experimentais do pó de MgB_4O_7 antes da ação dos solventes (em preto) e (a) MgB_4O_7 adicionado à acetona/benzeno, (b) MgB_4O_7 adicionado ao diclorometano, (c) MgB_4O_7 adicionado ao clorofórmio, (d) MgB_4O_7 adicionado ao tetraidrofur e (e) MgB_4O_7 adicionado ao ácido fórmico.

Embora não haja um método consolidado a respeito do efeito dos solventes na morfologia do cristal, alguns estudos sugerem a identificação do volume do cristal, distância interplanar e outros parâmetros, a fim de prever o efeito dos solventes na morfologia dos cristais

(HORST *et al.*, 2001). Sendo assim, apesar dos resultados qualitativos do DRX exibirem as mesmas fases presentes na amostra que não passou por nenhum solvente e permitir a comparação qualitativa entre seus padrões experimentais, faz-se necessária uma análise quantitativa, a fim de verificar possíveis mudanças em seus parâmetros e cristalitos. Esta análise será efetuada em etapas futuras do desenvolvimento do projeto.

5.2 LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA

Esta seção é dedicada aos resultados da técnica de luminescência opticamente estimulada, utilizada para a análise do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, tanto na forma de pastilhas quanto na condição de pó disperso em filmes poliméricos. Para a obtenção dos resultados, todas as medidas foram realizadas em triplicata, sendo utilizado nas análises o resultado equivalente à média das intensidades de emissão OSL.

5.2.1 Efeito do dopante cério e codopante lítio no MgB_4O_7

Com intuito de alcançar as melhores propriedades para o tetraborato de magnésio, realizou-se um estudo a respeito da emissão de luminescência opticamente estimulada em função do dopante e da concentração do codopante. As amostras foram preparadas com o dopante cério na proporção de 0,5% em relação à massa total do material, e com adição do codopante lítio nas proporções de 0,1 e 0,5% da massa total.

O uso de terras raras como íons ativadores vem sendo bastante estudado ao longo dos anos, principalmente, os lantanídeos trivalentes para propriedades luminescentes de fósforos (DORENBOS, 2000). A escolha do cério (Ce) como dopante nesta pesquisa deveu-se às propriedades ópticas apresentadas por este íon, que já vem sendo estudadas para aplicações de termoluminescência (YUKIHARA *et al.*, 2014, 2017) e OSL (SOUZA *et al.*, 2017).

O cério é um elemento químico pertencente ao grupo dos lantanídeos, que possui estado de oxidação 4+, 3+ e 2+ e apresenta um curto tempo de luminescência (BLASSE e GRABMAIER, 1994). Quando inserido em matrizes hospedeiras no estado Ce^{3+} , provoca alterações na rede, criando níveis de energia que são fortemente influenciados pelo campo cristalino. Além disso, os íons trivalentes introduzidos na matriz cristalina ocasionam emissões luminescentes associadas as transições eletrônicas entre o orbital $5d^1$ para o orbital $4f^1$. O orbital $4f^1$ se divide em dois níveis $^2F_{7/5}$ e $^2F_{2/5}$ por interação spin-órbita, ao qual se atribui a emissão em dupla banda larga (DORENBOS, 2000).

O efeito do dopante e do codopante pode ser observado nas curvas de intensidade OSL para as amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ apresentadas na Figura 19. Seguindo-se o padrão de análise em triplicata, as amostras foram expostas à dose de 100 mGy em fonte de radiação gama (^{137}Cs). O resultado foi obtido a partir da média das respostas OSL.

Os resultados mostraram que $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ exibe pouca sensibilidade OSL em comparação às outras composições; no entanto, com a presença do íon codopante lítio (Li), a eficiência OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ aumenta consideravelmente. A partir dos resultados, verificou-se que a emissão OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$ corresponde a 3% da emissão OSL da codopada com 0,1% de Li no intervalo de tempo de 0,24 segundos. Essa influência do coativador lítio na matriz do MgB_4O_7 foi observada em estudos anteriores para TL e OSL, no qual supõe-se que o Li exerce a função de compensador de cargas, facilitando a incorporação dos íons, e, portanto, contribuindo para o aumento significativo da sensibilidade (YUKIHARA *et al.*, 2014, 2017).

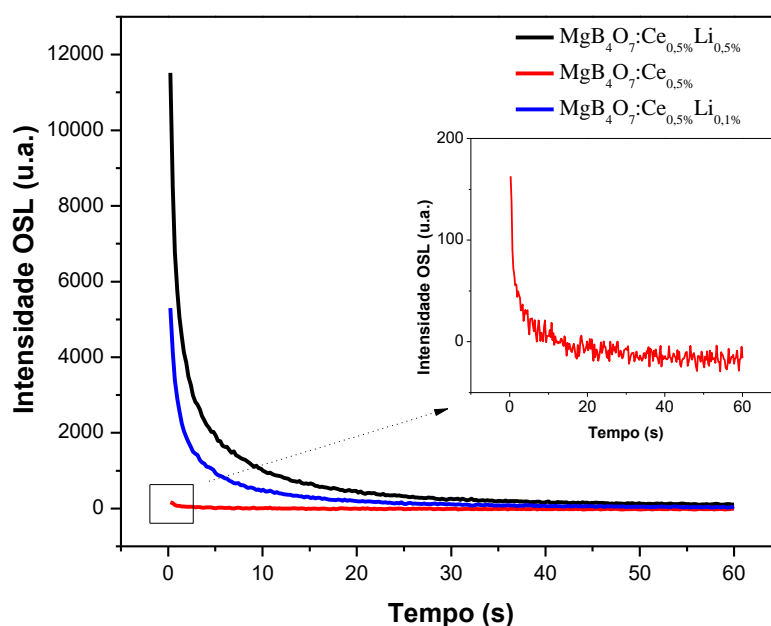


Figura 19 – Curva de decaimento OSL das pastilhas de MgB_4O_7 dopado com cério e lítio, com diferentes concentrações, e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy.

É possível notar na Figura 19 o aumento da sensibilidade com a introdução do lítio na proporção 0,1% em relação à massa total da amostra, como também uma emissão OSL mais intensa do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$, provocada pelo aumento da concentração do codopante lítio. Os resultados revelam que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$ corresponde a 46% da intensidade OSL $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$, baseando-se no primeiro canal. Ambas as curvas apresentam a mesma

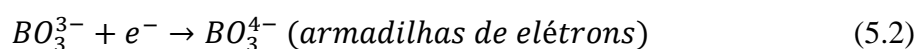
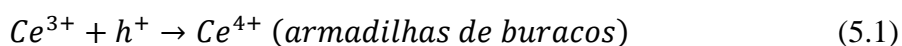
forma de decaimento, diferindo-se apenas pela intensidade do sinal OSL (figura 20). Assim, os resultados comprovaram que há melhoria nas propriedades OSL com adição do lítio na matriz do MgB_4O_7 .

O acréscimo no sinal OSL do tetraborato de magnésio é atribuída à melhor difusão do dopante na rede cristalina proporcionado pela adição do codopante Li. Prokić (2000) sugeriu que a presença do codopante lítio na matriz hospedeira contribui na incorporação dos íons ativadores, ou ainda, nos processos de transferência de energia. Além disso, estudos apontam que o lítio atua como um compensador de cargas favorecendo a substituição do Mg^{2+} pelo Ce^{3+} (YUKIHARA *et al.*, 2014).

O íon monovalente do lítio (Li^+) insere-se no sítio do magnésio (Mg^{2+}) por apresentarem raios iônicos similares, 0,90 Å e 0,86 Å, respectivamente, provocando defeitos com carga efetiva negativa (Li_{Mg}^-). Assim, para que ocorra a neutralidade das cargas na rede cristalina, o íon trivalente do cério tende a deslocar-se para o sítio do magnésio, gerando defeitos com carga efetiva positiva (Ce_{Mg}^+) (YUKIHARA *et al.*, 2013).

As propriedades luminescentes estão diretamente relacionadas com a localização e os tipos de defeitos existentes no material. Para materiais dopados com terras raras, a posição dos níveis de energia dos lantanídeos entre a banda de valência e a de condução e os tipos de transições eletrônicas influenciam substancialmente nas emissões característica efetuadas a partir dos centros de recombinação (BOS *et al.*, 2011).

Geralmente, os níveis de energia do íon Ce^{3+} encontram-se acima da banda de valência, em zonas profundas da banda proibida nos diferentes materiais (SIDORENKO *et al.*, 2006; BLAHUTA *et al.*, 2013; YUKIHARA *et al.*, 2014). Sendo assim, os níveis de energia do Ce^{3+} desempenham a função de centro de captura de buracos durante o processo de irradiação. Neste processo, os elétrons e os buracos se movimentam livremente na estrutura cristalina podendo ser capturados. Quando o íon de Ce^{3+} captura um buraco (h^+), este passa para o estado Ce^{4+} , conforme representado na equação 5.1. De maneira similar, os ânions dos boratos, BO_3^{3-} , comportam-se como armadilhas de elétrons (e^-) que, ao capturá-los, tornam-se BO_3^{4-} , equação 5.2 (PORWAL *et al.*, 2005; YUKIHARA *et al.*, 2014).



No processo de leitura OSL, os elétrons recebem estímulo óptico com quantidade de energia suficiente para serem liberados das armadilhas de BO_3^{4-} , podendo se recombinar com

os Ce^{4+} . Ao recombinar com o buraco, os elétrons retornam para o estado fundamental, emitindo um comprimento de onda característico do Ce^{3+} . Este comportamento é uma adaptação da explicação para emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ descrito por Yukihiro *et al.* (2014).

A Figura 20 evidencia as curvas de decaimento OSL normalizadas para as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$, expostas a uma dose de 100 mGy em uma fonte de radiação gama (^{137}Cs). Com base nessa análise, foi verificado que com o aumento da concentração dos íons de Li de 0,1% para 0,5% em relação ao peso total do material, a estrutura da curva de decaimento OSL não apresentou alterações.

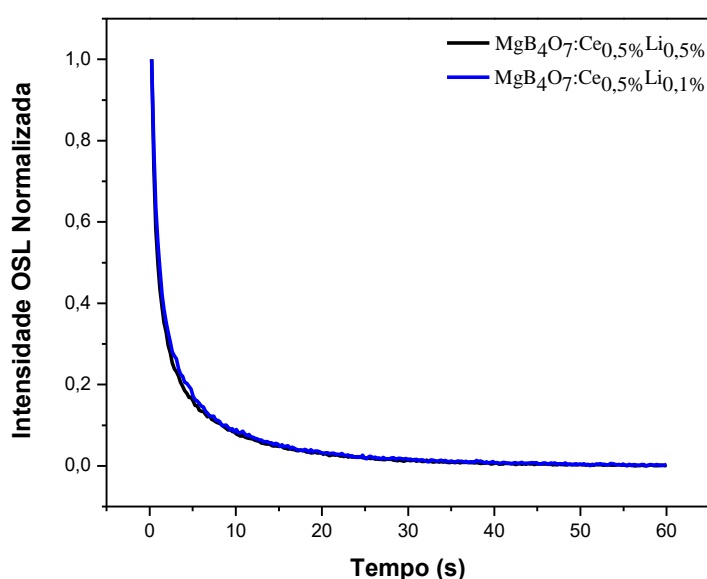


Figura 20 – Curvas de decaimento OSL normalizada das pastilhas de MgB_4O_7 com diferentes concentrações de lítio e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy.

Observando a forma do decaimento OSL (Figura 20), adquirido a partir da intensidade normalizada das amostras, pressupõe-se que o efeito do acréscimo da concentração do codopante Li provoque um aumento do número de armadilhas, buracos e centros de recombinação na mesma proporção. Esta suposição é apoiada na influência dos tipos de armadilhas nos processos OSL e no perfil de emissão.

Um exemplo da influência das armadilhas nos processos OSL são os atrasos do decaimento OSL por efeito das armadilhas rasas. As armadilhas rasas são aquelas localizadas próximas à banda de condução cuja energia de ativação é baixa. Essas armadilhas competem com o processo de recombinação, recapturando cargas por alguns segundos antes de se recombinarem e retardando o decaimento OSL (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). Sendo assim, caso o acréscimo do codopante levasse a um incremento apenas do número de

armadilhas rasas, a curva do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ poderia apresentar um decaimento mais lento em relação ao $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,1\%}$.

O perfil e a intensidade da curva de decaimento OSL relaciona-se com uma série de fatores como armadilhas/defeitos do material e seção de choque para fotoionização. Para obter o sinal CW-OSL, o material irradiado recebe o estímulo óptico com determinado comprimento de onda, ocasionando o esvaziamento das armadilhas através do processo de recombinação elétron-buraco. À medida que as armadilhas vão sendo esvaziadas, o sinal é detectado e reproduzido na forma de uma curva de decaimento exponencial.

Essa curva de emissão pode envolver duas componentes, uma lenta e uma rápida. A componente rápida é caracterizada por uma taxa de decaimento rápida resultante do processo direto de recombinação dos pares elétron-buraco, enquanto a componente lenta é provavelmente decorrente da recaptura de elétrons pelas armadilhas rasas delongando o decaimento. Uma análise foi realizada por meio da busca do ajuste para a curva de decaimento OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$. As curvas de ajuste exponencial foram obtidas com uma e duas componentes, representadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

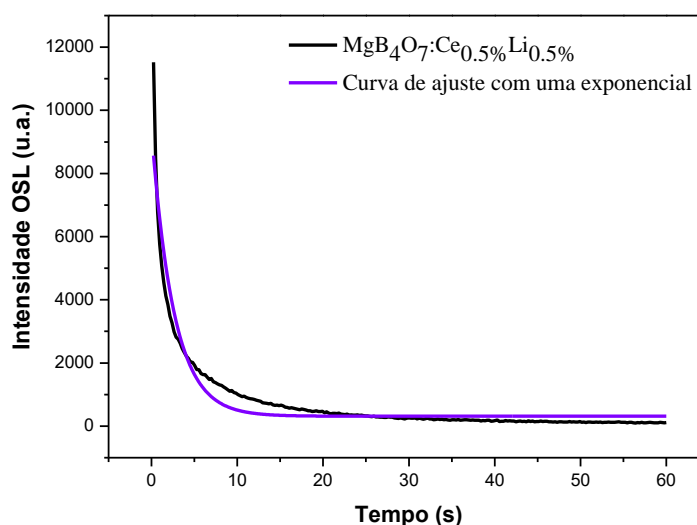


Figura 21 – Curva de ajuste para as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com apenas uma componente utilizando uma aproximação exponencial do decaimento OSL.

Na Figura 21 está representada a curva de ajuste considerando apenas uma possível componente. Contudo, essa aproximação com apenas uma exponencial não se adequa à curva de decaimento do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$, sustentando a ideia que esta curva é composta da combinação de mais componentes.

Dessa forma, a Figura 22 mostra que a curva de decaimento do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ é melhor representada pela aproximação com a combinação de duas exponenciais, representadas

pela equação 5.3. Pressupõe-se que cada exponencial representa um tipo de componente, rápida e lenta.

$$y = A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)} \quad (5.3)$$

onde y é a intensidade OSL em função do tempo, A_1 e A_2 são constantes que representam a proporção em que cada componente surge e τ_1 e τ_2 são os tempos de vida característicos de cada componente.

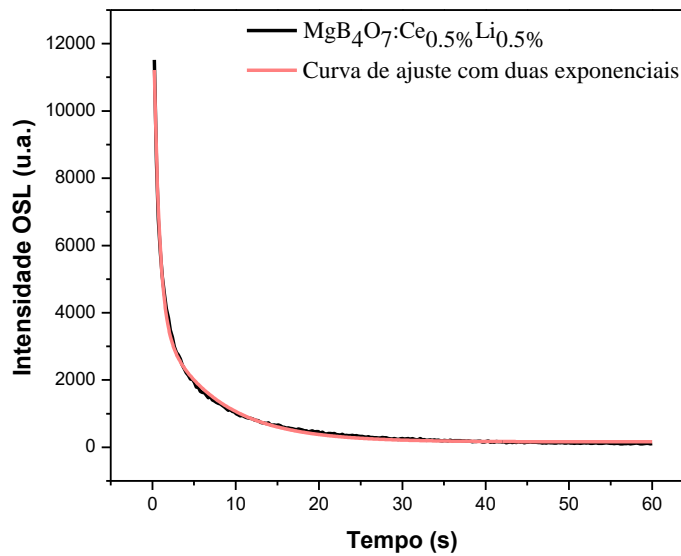


Figura 22 – Curva de ajuste para pastilhas de MgB₄O₇:Ce_{0,5%}Li_{0,5%} com duas componentes utilizando uma aproximação exponencial do decaimento OSL.

5.2.2 Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas

A reprodutibilidade consiste na capacidade do detector apresentar uma resposta luminescente estável numa determinada condição, mesmo após ser submetido a vários ciclos repetidos de irradiação, leitura e tratamento óptico (FURETTA *et al.*, 2000). A reutilização e sensibilidade semelhante entre os dosímetros são características importantes e almejadas para aplicações como dosímetros TL/OSL, sendo, portanto, fundamental investigar a reprodutibilidade e homogeneidade dos lotes de material produzidos.

Todas pastilhas foram produzidas com mesma proporção de massa, com mesma temperatura de sinterização e todos os demais parâmetros de produção fixos. Para avaliar a reprodutibilidade da resposta OSL, cada lote contendo 15 pastilhas foi submetido a 5 ciclos, e irradiado com fonte beta (⁹⁰Sr+⁹⁰Y), calibrada e com homogeneidade de feixe, durante 2 segundos, equivalente a 169 mGy. A leitura foi feita na TL/OSL Risø durante 60 segundos e o

tratamento óptico após a leitura foi de 1 hora de exposição à luz fluorescente branca, com a qual foi verificado que todo o sinal remanescente é eliminado.

Os resultados adquiridos foram calculados a partir do valor médio das leituras (\bar{x}) e seus desvios padrões (s). Nas Tabelas 4 e 5 são apresentados apenas os dados referentes a 5 pastilhas de cada lote, os demais resultados encontram-se em anexos, item A. O procedimento de preparação de preparação utilizando os solventes foram descritos na seção 4.1.1.

Tabela 4 – Reprodutibilidade da resposta OSL referente a 5 pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com e sem ação dos solventes e com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$. Cada pastilha foi submetida a 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$ | | | | | | |
|--|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 8,55 | 7,44 | 8,11 | 7,68 | 8,16 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 7,13 | 5,24 | 9,08 | 4,97 | 5,62 |
| | Variância (%) | 8,34 | 7,05 | 11,21 | 6,47 | 6,89 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Acetona/Benzeno) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 8,09 | 7,79 | 8,35 | 7,85 | 7,54 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 5,06 | 4,03 | 3,72 | 3,03 | 5,33 |
| | Variância (%) | 6,26 | 5,18 | 4,46 | 3,87 | 7,06 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Diclorometano) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 6,90 | 6,78 | 6,66 | 6,70 | 6,75 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 5,24 | 1,10 | 4,58 | 2,15 | 4,85 |
| | Variância (%) | 7,59 | 1,62 | 6,88 | 3,22 | 7,19 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Clorofórmio) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 6,34 | 6,50 | 6,35 | 6,90 | 6,41 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 2,11 | 4,10 | 4,63 | 2,05 | 3,20 |
| | Variância (%) | 3,32 | 6,31 | 7,29 | 2,97 | 4,99 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Tetraidrofurano) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 4,63 | 4,80 | 5,03 | 4,70 | 4,44 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 3,66 | 1,61 | 3,65 | 3,34 | 2,37 |
| | Variância (%) | 7,90 | 3,34 | 7,27 | 7,10 | 5,33 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Ácido Fórmico) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 0,644 | 6,30 | 7,28 | 6,74 | 5,36 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 1,20 | 1,23 | 1,76 | 1,21 | 1,09 |
| | Variância (%) | 18,72 | 19,54 | 24,14 | 17,92 | 20,43 |

Tabela 5 – Reprodutibilidade da resposta OSL referente a 5 pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com e sem ação dos solventes e com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$. Cada pastilha foi submetida a 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, sendo irradiadas com uma fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) e com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$ | | | | | | |
|--|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 6,97 | 7,00 | 7,10 | 7,40 | 5,98 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 6,53 | 7,83 | 3,82 | 3,89 | 5,43 |
| | Variância (%) | 9,37 | 11,19 | 5,39 | 12,02 | 9,07 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Acetona/Benzeno) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 9,03 | 8,51 | 7,90 | 7,45 | 7,94 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 9,76 | 1,20 | 1,12 | 1,00 | 1,04 |
| | Variância (%) | 10,81 | 14,14 | 14,22 | 13,48 | 13,13 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Diclorometano) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 5,63 | 6,19 | 6,19 | 6,10 | 6,44 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 5,55 | 5,28 | 5,98 | 4,51 | 7,83 |
| | Variância (%) | 9,87 | 8,52 | 9,66 | 7,39 | 12,16 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Clorofórmio) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 8,26 | 8,52 | 8,63 | 8,31 | 8,02 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 8,16 | 9,70 | 9,16 | 9,70 | 7,11 |
| | Variância (%) | 9,89 | 11,39 | 10,61 | 11,67 | 8,87 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Tetraidrofurano) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 7,24 | 7,06 | 7,01 | 7,21 | 7,04 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 4,03 | 3,93 | 5,16 | 3,85 | 2,82 |
| | Variância (%) | 5,57 | 5,57 | 7,36 | 5,34 | 4,00 |
| | Pastilhas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$ (Ácido Fórmico) | Média das leituras $\cdot 10^4$ (u.a.) | 1,50 | 4,69 | 7,28 | 8,10 | 1,49 |
| | Desvio Padrão $\cdot 10^3$ | 2,19 | 1,65 | 1,72 | 1,61 | 7,68 |
| | Variância (%) | 145,76 | 35,10 | 23,63 | 19,92 | 51,48 |

Para seleção das pastilhas, observou-se a sensibilidade intrínseca de cada uma, assim como os critérios estabelecidos pela *International Organization for Standardization* - ISO 12794:2000 (ISO 2000). Os padrões de seleção de dosímetros da ISO: 12794:2000 indicam a aceitação de dosímetros com coeficiente de variação de até 10%.

As pastilhas de MgB_4O_7 com granulometria menor que $45 \mu\text{m}$ apresentaram coeficientes de variação aceitáveis, de acordo com os critérios da ISO 2000, com exceção do tetraborato de magnésio adicionado ao ácido fórmico que apresentou o menor coeficiente de variação de 17,92%. O maior coeficiente de variação do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ sem ação do solvente

foi de 11,21%, com acetona/benzeno foi de 7,28%, com diclorometano 13,75%, clorofórmio 7,69% e tetraidrofurano com 8,22%.

Os dados obtidos para as pastilhas com granulometria entre 45 μm e 75 μm também exibiram coeficientes de variação aceitáveis para $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ sem e com ação dos solventes, exceto para o ácido fórmico. O maior coeficiente de variação para $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ sem ação do solvente foi de 12,02%, para acetona/benzeno foi de 14,22%, diclorometano com 12,23%, clorofórmio com o maior coeficiente de 11,67% e THF com 9,47%, já o ácido fórmico, apresentou o menor coeficiente de variação de 19,92%.

Os melhores resultados para o teste de reprodutibilidade foram exibidos para $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ sem ação do solvente, com acetona/benzeno, com diclorometano, com clorofórmio e com THF. Apesar do ácido fórmico não exibir uma boa reprodutibilidade para ambas granulometrias, nenhuma das pastilhas produzidas foram descartadas, em virtude de se tratar de um estudo preliminar para a escolha do solvente a ser utilizado para produção dos filmes. Para as medições conseguintes, optou-se por utilizar as pastilhas com menor coeficiente de variação para todas as amostras, mesmo para o ácido fórmico, que não apresentou bons resultados.

5.2.3 Análise do efeito dos solventes nos processos OSL

Nas medições apresentadas a seguir, utilizou-se o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}_{0,5\%}\text{Li}_{0,5\%}$, material que exibiu maior sensibilidade OSL de acordo com os resultados obtidos e discutidos na seção 5.2.1. Os resultados foram adquiridos e analisados para as pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com e sem ação dos solventes, e também com diferentes granulometrias, com o propósito de investigar o efeito dos solventes nos processos OSL, bem como avaliar a resposta luminescente do material em relação ao tamanho dos grãos. Para isso, as pastilhas foram irradiadas numa fonte gama de ^{137}Cs com uma dose 100 mGy e a média de suas intensidades foram expressas em função do tempo.

Na Figura 23 são exibidas as curvas de intensidade OSL para o tetraborato de magnésio com diferentes granulometrias, $x < 45 \mu\text{m}$ e $45 < x < 75 \mu\text{m}$. Nota-se que as pastilhas de tetraborato de magnésio produzidas com grãos menores apresentaram uma intensidade OSL maior quando comparada às pastilhas com grãos maiores, cujo o aumento corresponde a 26,98% em relação à emissão OSL dos grãos entre 45 e 75 μm nos primeiros 0,24 segundos. Este efeito do tamanho dos grãos na luminescência do material está em acordo com a síntese do estado sólido, cuja redução do tamanho das partículas permite uma melhor difusão dos átomos a partir do aumento da área de contato. Sendo assim, a redução do tamanho dos grãos

propicia a melhor incorporação dos íons na matriz hospedeira, e consequentemente, um incremento na luminescência do material.

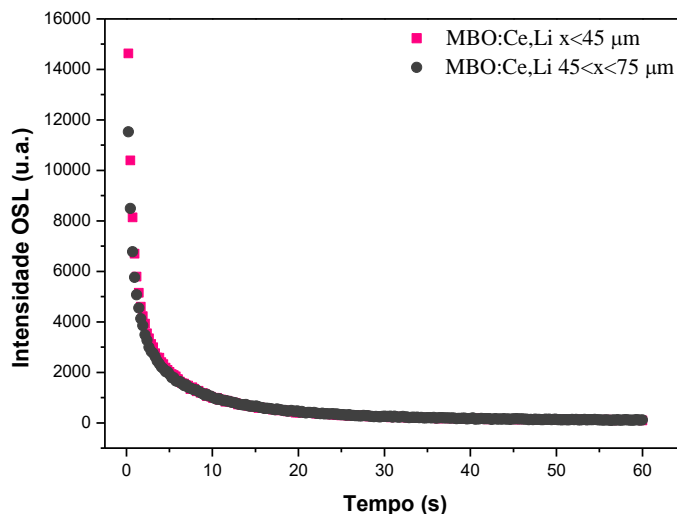


Figura 23 – Curvas de decaimento OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}, \text{Li}$ com diferentes granulometrias e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy.

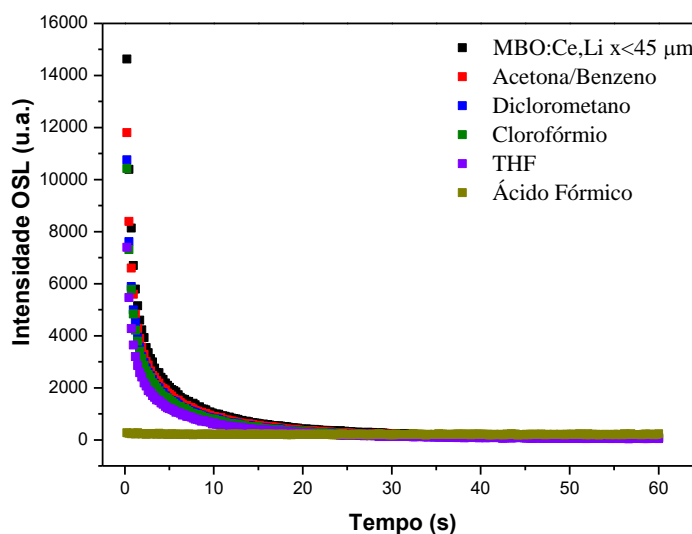


Figura 24 – Curvas de decaimento OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}, \text{Li}$ com grãos menores que 45 μm , sem e com ação dos solventes e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy.

É possível notar na Figura 24, que para grãos menores que 45 μm , o sinal OSL emitido pelo tetraborato de magnésio com os solventes sofre uma redução na sua intensidade quando comparado com o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}, \text{Li}$ sem ação dos solventes. A intensidade do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}, \text{Li}$ é reduzida em 19,33% para as amostras com o acetona-benzeno, em 26,44% com o diclorometano, 28,76% com o clorofórmio, 49,47% com o THF e 98,16% com o ácido fórmico. Todos estes resultados foram obtidos comparando as emissões nos primeiros 0,24 segundos.

Isso provavelmente se deve ao efeito dos solventes na estrutura cristalina, que podem afetar os centros de luminescência e recombinação.

Para grãos maiores, entre 45 e 75 μm , verifica-se que os solventes também afetaram a resposta OSL (Figura 25). O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos maiores teve sua intensidade aumentada em 19,36% para as amostras com acetona-benzeno e em 20,32% com THF. Já para as amostras com os demais solventes, o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ sofreu redução de 21,43% sob ação do diclorometano, de 13,13% com o clorofórmio e 92,07% com o ácido fórmico. Estes dados foram obtidos pela análise dos primeiros canais.

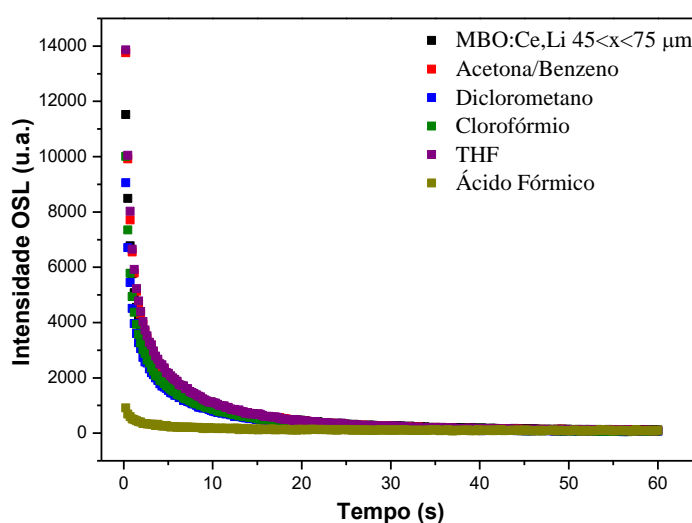


Figura 25 – Curvas de decaimento OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos menores que 45 μm , sem e com ação dos solventes e expostas à radiação gama (^{137}Cs) com uma dose 100 mGy.

Dessa forma, nota-se que para os grãos maiores a redução da intensidade foi menor quando comparado aos grãos menores que 45 μm . Uma possível explicação é que os grãos menores possuem uma maior superfície de contato e, consequentemente, os solventes têm uma maior área de contato com o material. Como na superfície há uma grande quantidade de defeitos estruturais e alta energia livre em relação ao interior da rede cristalina (CHIANG *et al.*, 1997), as superfícies com maior área de contato podem sofrer mais com a ação dos solventes.

Para obtenção da curva dose-resposta, as pastilhas do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ sem e com ação dos solventes foram irradiadas com fonte gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy para os diferentes tamanhos de grãos. Cada ponto das Figuras 26 e 27 corresponde à média de três leituras OSL das pastilhas em função de uma determinada dose a que foram submetidas, e as barras na vertical se tratam das incertezas associadas a essas medições.

Vale ressaltar que o objetivo da análise das pastilhas de tetraborato adicionado aos solventes é identificar o solvente que menos afeta as propriedades luminescentes do material para que este solvente possa ser utilizado no processo de produção dos filmes, sem comprometer suas especificidades. Dessa forma, a partir dos resultados adquiridos e discutidos até o momento e considerando a curva dose-resposta, é possível listar os melhores e piores solventes a serem utilizados no processo de produção dos filmes.

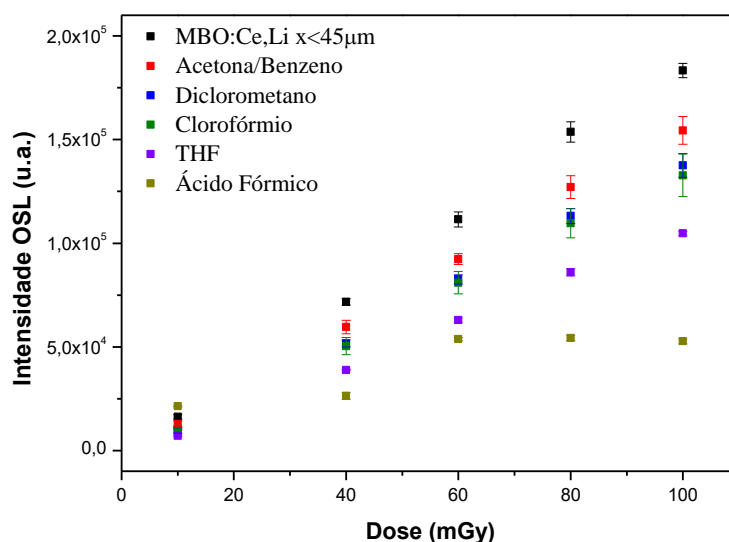


Figura 26 – Curva dose-resposta das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com e sem os solventes para grãos menores que $45\ \mu\text{m}$, expostas à radiação gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy.

Na Figura 26 estão expostas as respostas OSL das amostras em função da dose para os grãos menores que $45\ \mu\text{m}$. Conforme discutido anteriormente, os grãos menores que $45\ \mu\text{m}$ tiveram uma maior influência dos solventes no sinal OSL, de forma que suas intensidades foram reduzidas sob efeito dos solventes. A classificação pode ser feita observando a relação a dose-reposta, que sob ação da acetona/benzeno foi o que menos afetou o sinal OSL do cristal comparado ao cristal sem solvente, seguido pelo empate entre o diclorometano e clorofórmio, já que suas barras de incerteza se sobrepõem, e por último o tetraidrofurano. O ácido fórmico afetou claramente o sinal OSL do tetraborato, bem como sua estrutura, conforme visto na análise qualitativa do DRX, seção 5.1.

Observando a curva dose-resposta para os grãos entre 45 e $75\ \mu\text{m}$, Figura 27, pode-se considerar que tanto o THF quanto a acetona/benzeno foram os solventes que menos afetaram a luminescência do material, apresentando a mesma intensidade OSL que o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ sem adição do solvente. Em seguida, aparecem o diclorometano e clorofórmio, cujas intensidades

encontram-se bem próximas. O ácido fórmico, da mesma forma que para os grãos menores, não apresentou bons resultados em relação à luminescência.

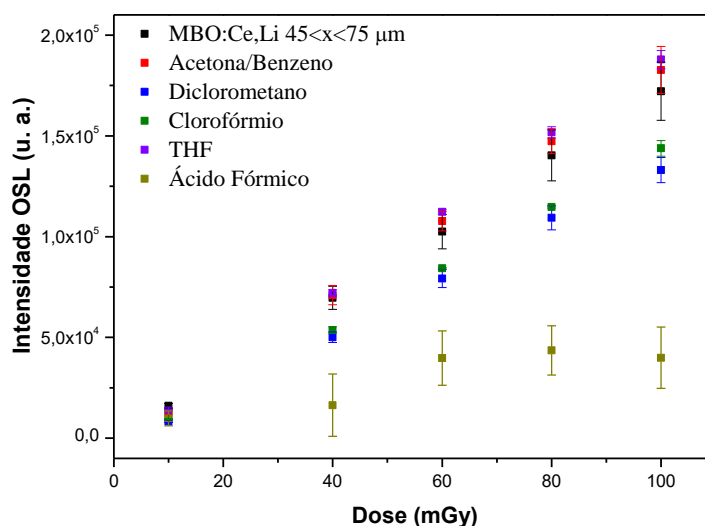


Figura 27 – Curva dose-resposta das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com e sem os solventes para grãos entre 45 μm e 75 μm , expostas à radiação gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy.

5.3 ANÁLISE DOS FILMES POLIMÉRICOS

5.3.1 Análise da curva de emissão OSL dos filmes poliméricos

A escolha do solvente para a produção dos filmes foi fundamentada nos resultados obtidos pela análise das pastilhas. A produção dos filmes foi feita com uma solução de acetona e benzeno pelo método de fundição (*casting*), e cujo procedimento encontra-se descrito na seção 4.2. Para as medidas OSL, os filmes foram cortados em pequenos pedaços com 0,4 cm \times 0,4 cm, e estimulados com LEDs azuis no modo de CW-OSL durante 60 segundos. Além disso, todas as medidas foram feitas em triplicata, de forma que o resultado equivale à média das leituras.

A Figura 28 mostra a curva de emissão OSL normalizada dos filmes sem cristais irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy. Observa-se que os filmes sem cristais não apresentam sinal de decaimento OSL e suas intensidades são exibidas aleatoriamente. Dessa forma, os resultados apontam que este polímero não apresenta propriedades luminescentes.

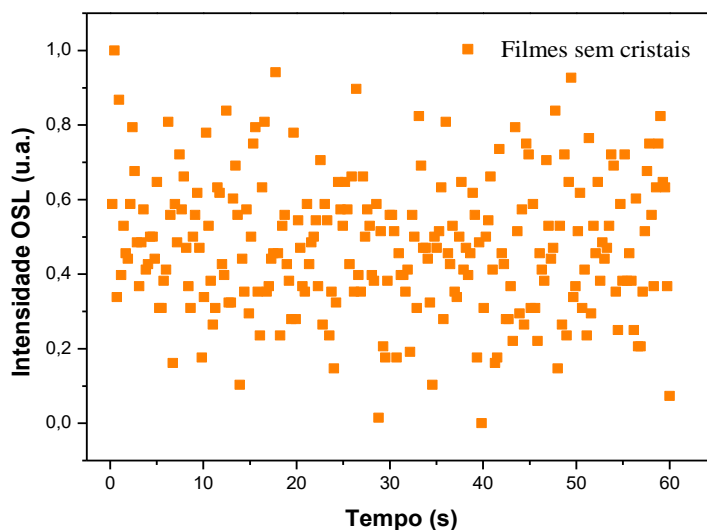


Figura 28 – Resposta OSL normalizada dos filmes sem cristais, irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy.

As propriedades luminescentes nos filmes poliméricos produzidos se devem à presença dos cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$, fato claramente observado na Figura 29, com a curva de emissão OSL para os filmes carregados com tetraborato de magnésio, em comparação com a curva mostrada na Figura 28, obtida dos filmes sem cristais. Os filmes compostos de cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com espessura de 400 μm e diferentes tamanhos de grãos, foram irradiados com uma dose de 400 mGy em uma fonte gama (^{137}Cs).

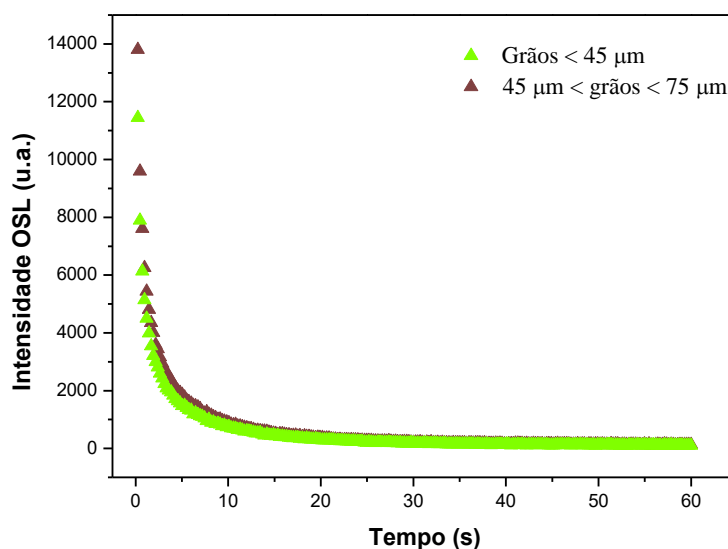


Figura 29 – Curvas de decaimento OSL para filmes poliméricos compostos de cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com espessura de 400 μm e com diferentes granulometrias, irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy.

Os resultados para os filmes com diferentes tamanhos de grãos (Figura 29) estão em acordo com aqueles analisados pelas pastilhas na seção 5.2.3, cujos resultados indicaram uma maior luminescência para os grãos maiores quando submetidos à ação dos solventes. Assim sendo, os filmes com grãos maiores apresentaram intensidade OSL de 20,57% maior em relação à emissão OSL dos grãos menores no intervalo de tempo de 0,24 segundos. Possivelmente, ocorre uma leve redução da intensidade devido à ação dos solventes nos grãos com maior superfície de contato. Além disso, as mudanças nas propriedades dos materiais podem estar relacionadas com diversos fatores externos, mas também são fortemente influenciados pelas características internas como estrutura do cristal, tamanho, forma e orientação dos grãos (GAHR, 1987). Portanto, a seleção dos grãos é uma ação necessária para evitar interferências negativas no sinal luminescente, como uma grande variação de sinal provocada pela granulometria.

Os filmes também foram analisados em relação à espessura, e os resultados são apresentados nas Figuras 30 e 31. A espessura foi medida com auxílio de um micrômetro com precisão de 0,01 mm, sendo selecionados os pedaços de filmes com espessuras de 100, 300 e 400 μm a fim de observar a resposta OSL em relação à espessura dos filmes. Os filmes foram irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy e os resultados expostos são para os grãos menores que 45 μm e entre 45 e 75 μm , respectivamente.

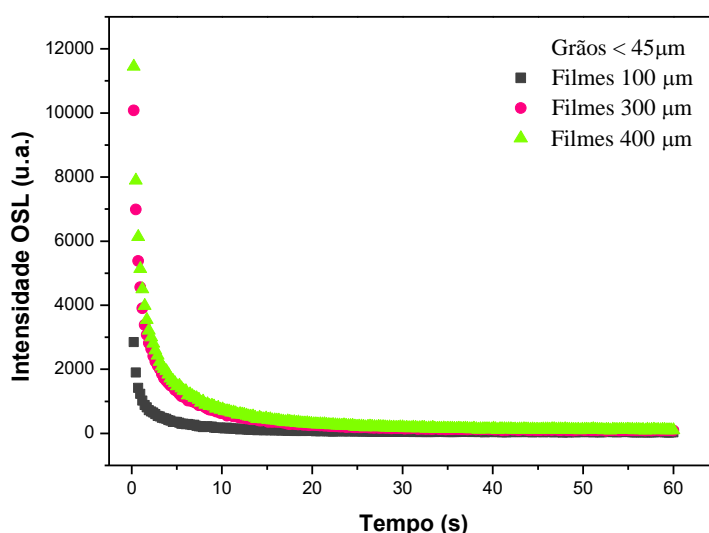


Figura 30 – Curvas de decaimento OSL dos filmes poliméricos compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ para grãos menores que 45 μm e com espessuras de 100, 300 e 400 μm , respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy.

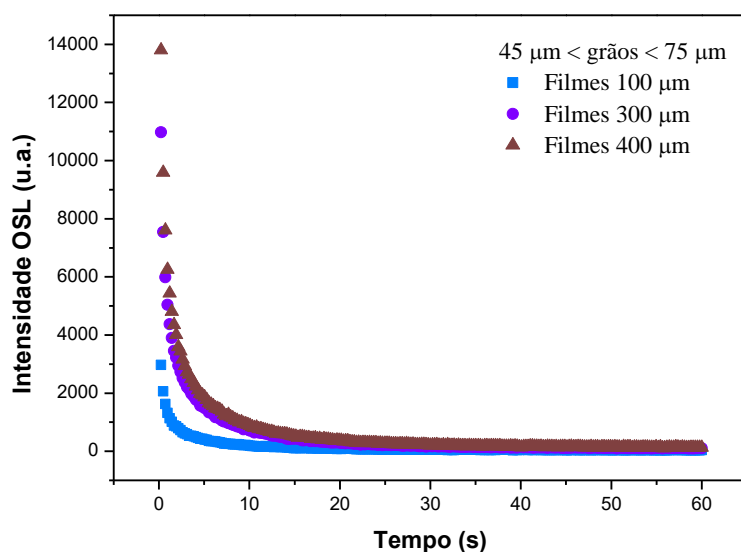


Figura 31 – Curvas de decaimento OSL dos filmes poliméricos compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ para grãos entre 45 e 75 µm e com espessuras de 100, 300 e 400 µm, respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com dose de 400 mGy.

Como pode ser visto nas Figuras 30 e 31, as intensidades OSL são maiores para os filmes com espessuras de 400 µm, independentemente do tamanho dos grãos. Dessa maneira, para os grãos menores que 45 µm, a emissão OSL dos filmes de 100 e 300 µm corresponde a 24% e 88,02%, respectivamente, do valor da emissão OSL para os filmes com 400 µm de espessura, considerando-se os primeiros canais. Para grãos entre 45 e 75 µm, a intensidade OSL dos filmes de 100 e 300 µm equivale a 21% e 79,46%, respectivamente, dos filmes com 400 µm de espessura.

Para produzir filmes mais espessos é necessário adicionar uma maior quantidade de solução filmogênica no processo de deposição dos filmes, e como os cristais estão dispersos na solução, com o aumento da massa, consequentemente, há também o aumento do número de cristais. Assim, provavelmente a elevação na intensidade do sinal OSL em filmes mais espessos decorre do acréscimo de cristais no filme. Os filmes com espessuras de 100 e 300 µm correspondem a 25% e 75%, respectivamente, dos filmes com 400 µm de espessura.

5.3.2 Análise da curva dose-resposta OSL dos filmes

A curva dose-resposta estabelece uma relação entre a emissão OSL e a dose absorvida, de forma que, para cada dose atribui-se uma intensidade máxima ou um valor de área correspondente. Para este estudo, utilizou-se a integral da área dos 10 primeiros canais menos a integral da área dos 10 últimos canais para calcular a resposta OSL em função da dose

absorvida. A curva dose-resposta OSL foi obtida para os filmes com granulometria menor que 45 μm e entre 45 e 75 μm , variando suas espessuras em 100, 300 e 400 μm .

Para obtenção dos dados, os filmes foram expostos a baixas doses, de 10 a 100 mGy e irradiados em fonte gama (^{137}Cs). Cada ponto da curva dose-resposta é obtido a partir da medida em triplicata dos filmes e os resultados são expostos pela média dos valores de área associados a uma determinada dose. Os resultados são representados nas Figuras 32 e 33.

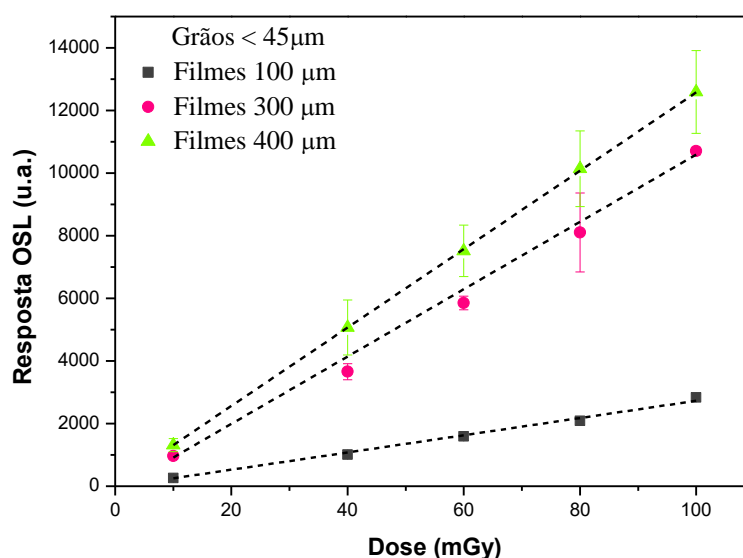


Figura 32 – Curvas dose-resposta OSL dos filmes compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos menores que 45 μm e espessuras de 100, 300 e 400 μm , respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy.

Como pode ser observado na Figura 32, mesmo os filmes produzidos com grãos menores que 45 μm , que exibiram uma redução de cerca de 17% na intensidade OSL em relação aos grãos maiores, demonstraram uma boa sensibilidade OSL quando submetidos a baixas doses. Além disso, verificou-se que os filmes menos espessos, com 100 μm , apresentaram uma redução no sinal OSL de cerca de 3 a 4 vezes em relação aos filmes com espessuras de 300 e 400 μm .

Na Figura 33 estão representadas as curvas dose-resposta dos filmes compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ e com grãos entre 45 e 75 μm . Os filmes com espessuras de 300 e 400 μm exibiram uma boa sensibilidade para doses de 10 a 10 mGy, contudo, os filmes com 100 μm tiveram uma diminuição na sensibilidade comparado aos filmes mais espessos. Para os filmes com grãos menores que 45 μm , os filmes com 100 μm de espessura tiveram uma redução de cerca de 77,46% em relação aos filmes com espessura de 400 μm , e, uma redução de 73,48% em relação aos filmes com 300 μm de espessura. Para os filmes com grãos entre 45 e 75 μm ,

os filmes com 100 μm de espessura apresentaram uma redução de 72,10% e 75,92% para os filmes com 300 e 400 μm , respectivamente. Esta análise foi feita considerando a integral de área dos 10 primeiros canais menos os 10 últimos para a dose 100 mGy.

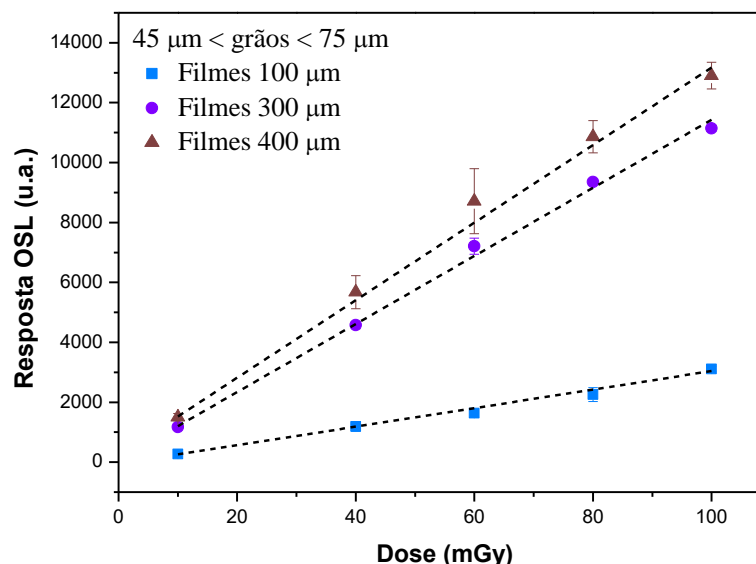


Figura 33 – Curvas dose-resposta OSL dos filmes compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ com grãos entre 45 e 75 μm e espessuras de 100, 300 e 400 μm , respectivamente, e irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com doses de 10 a 100 mGy.

Assim, os resultados indicam que a espessura está associada à quantidade de cristais, de forma que, quanto maior a espessura, maior será a quantidade de cristais dispersos nos filmes. Consequentemente, maior será o número de armadilhas e de elétrons aprisionados, melhorando também a sensibilidade dos filmes.

A investigação dos filmes para baixas doses foi realizada no intuito de verificar seu comportamento para uma possível aplicação na dosimetria pessoal. Além disso, foi verificada também a linearidade dos filmes para a faixa de 10 a 100 mGy, onde se observou uma boa linearidade na resposta dos filmes, apesar de alguns deles apresentarem um desvio padrão alto (Figuras 32 e 33).

As curvas dose-resposta OSL expostas na Figura 34 compara os filmes com diferentes granulometrias e espessuras. É possível perceber que os filmes com tamanhos de grãos diferentes, mas com mesmas espessuras, apresentam comportamento e sensibilidade próximos um do outro. Contudo, os resultados mais satisfatórios são aqueles com espessuras de 400 μm .

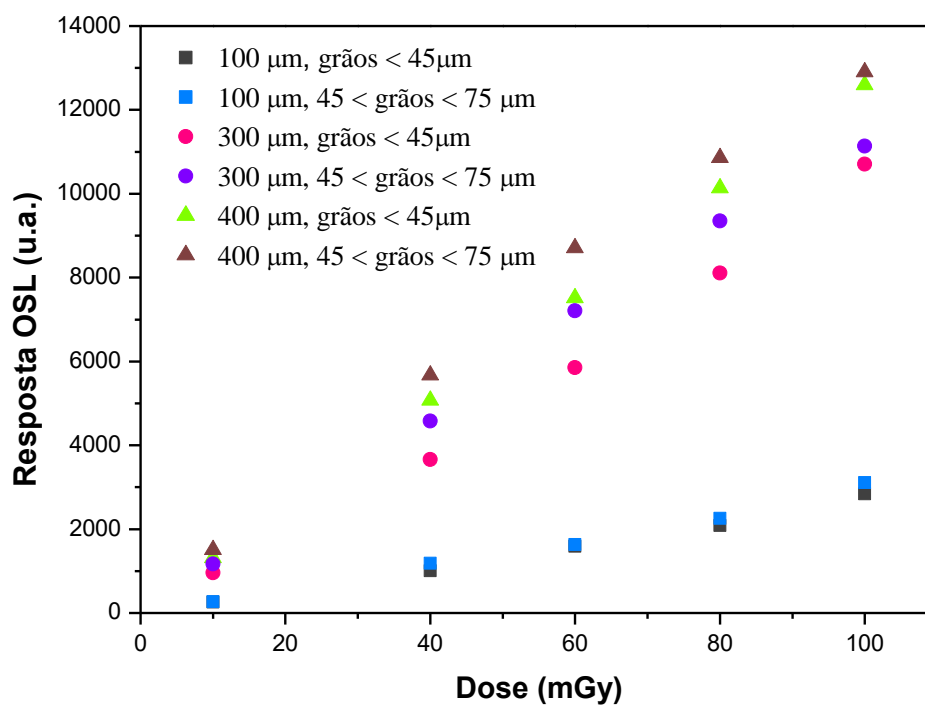


Figura 34 – Comparação das curvas dose-resposta OSL para os filmes compostos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce, Li}$ irradiados com fonte gama (^{137}Cs) com diferentes espessuras e tamanhos de grãos.

6 CONCLUSÕES

Nesta seção são abordadas as considerações finais dos resultados obtidos sobre a caracterização estrutural e dosimétrica para o desenvolvimento de filmes poliméricos flexíveis compostos com cristais de MgB_4O_7 . Além disso, são expostas sugestões e perspectivas para trabalhos futuros.

6.1 Considerações Finais

A caracterização estrutural dos cristais do tetraborato de magnésio, produzido por síntese do estado sólido e calcinado à temperatura de 900 °C durante 7 h, foi feita a partir da técnica de DRX. Apesar dos resultados na literatura indicarem a formação de fase única sob estas condições, os difratogramas do pó de MgB_4O_7 apresentaram, além da fase principal, duas fases secundárias para as amostras produzidas com reagentes da marca Sigma e uma fase espúria quando houve a troca do reagente (H_3BO_3) da Sigma pelo da marca Merck. Isso indica que o grau de pureza dos reagentes influencia a produção do composto e que, nestas condições, possivelmente seja necessário variar a estequiometria para obtenção da fase única na produção do MgB_4O_7 .

Além disso, foram avaliados os efeitos dos possíveis solventes a serem utilizados para a produção dos filmes poliméricos quanto mudanças na estrutura cristalina do MgB_4O_7 ; não foram observadas alterações significativas em relação às fases obtidas para os solventes: acetona/benzeno, diclorometano, clorofórmio e tetraidrofurano. Entretanto, o ácido fórmico apresentou claramente alterações nas fases do material.

Os compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,1\%}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,5\%}$ produzidos foram avaliados em relação à emissão luminescente, sendo verificado que a emissão OSL aumentou significativamente com a introdução do codopante Li na matriz do MgB_4O_7 . Constatou-se, também, que o aumento da proporção do codopante Li contribui para a melhoria na intensidade das emissões OSL, sem alterar a estrutura do decaimento OSL, sendo, portanto, selecionado o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,5\%}$ para a produção dos filmes. A curva de ajuste obtida, que melhor se adequou à curva experimental, corresponde à combinação de duas componentes; pressupõe-se que representam dois diferentes tipos de armadilhas.

As análises OSL das amostras do composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Li}_{0,5\%}$ com granulometria menor que 45 μm e entre 45 e 75 μm , e submetidas à ação dos solventes, mostraram que, dos cinco possíveis solventes, apenas o ácido fórmico apresentou alterações explícitas, tanto na

caracterização estrutural quanto na caracterização dosimétrica do cristal. E, dentre os quatro solventes que menos afetaram a estrutura do material, acetona/benzeno, diclorometano, clorofórmio e THF, os que apresentaram melhores resultados em relação à eficiência luminescente foram os cristais adicionados à acetona/benzeno e ao THF com grãos entre 45 e 75 μm . Em vista disso, optou-se pela solução de acetona/benzeno como solventes para a produção dos filmes.

Os filmes foram produzidos com a solução de 40:60 de acetona-benzeno com e sem cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$. Os filmes sem cristais não apresentaram sinal de decaimento OSL, comprovando que este polímero não possui propriedades luminescentes. Assim, a curva de emissão OSL nos filmes deve-se à presença dos cristais de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ inseridos na matriz polimérica.

A caracterização dosimétrica dos filmes com diferentes granulometrias e espessuras foram expostas a partir das curvas de emissão e de dose-resposta OSL, na quais, se verificou que os melhores resultados foram obtidos para filmes com maiores espessuras, devido ao incremento na quantidade de cristais na matriz polimérica. Além disso, a maior eficiência OSL foi obtida para os grãos entre 45 e 75 μm .

6.2 Perspectivas para trabalhos futuros

- Investigar técnicas alternativas de deposição de filmes poliméricos que contribuam para a dispersão homogênea dos cristais na matriz polimérica;
- Verificar morfologia e dispersão dos cristais nos filmes poliméricos por tomografia de raios X;
- Avaliar propriedades mecânicas e térmicas dos filmes a partir da dinamometria e calorimetria exploratória diferencial;
- Averiguar demais características dosimétricas dos filmes poliméricos, tais como, reprodutibilidade, homogeneidade, desvanecimento, dependência energética.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M.F.; ELLER, S.; SCHNELL, E.; AHMAD, S.; AKSELROD, M.S.; YUKIHARA, E.G. *Development of a 2D dosimetry system based on the optically stimulated luminescence of Al_2O_3* . Radiat. Meas., v. 71, p. 187-192, 2014.
- AHMED, M.F.; SHRESTHA, N.; SCHNELL, E.; AHMAD, S.; AKSELROD, M.S.; YUKIHARA, E.G. *Characterization of Al_2O_3 optically stimulated luminescence films for 2D dosimetry using a 6 MV photon beam*. Phys. Med. Biol., v. 61, p. 7551-7570, 2016.
- AKSELROD, M. S., McKEEVER, S.W.S. *A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence*. Radiat. Prot. Dosim. v. 81, 1999.
- ANNALAKSHMI, O.; JOSE, M.T.; MADHUSOODANAN, U.; VENKATRAMAN, B.; AMARENDRA, G. *Synthesis and thermoluminescence characterization of $MgB_4O_7:Gd,Li$* . Radiat. Meas., v. 59, p. 15-22, 2013.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Florida: Saunders College, 1976.
- ATTIX, F.H. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*. Madison: John Wiley & Sons, 1986.
- BAHL, S.; PANDEY, A.; LOCHAB, S.P.; ALEYNIKOV, V.E.; MOLOKANOV, A.G.; KUMAR, P. *Synthesis and thermoluminescence characteristics of gamma and proton irradiated nanocrystalline $MgB_4O_7:Dy,Na$* . J. Lumin., v. 134, p. 691–698, 2013.
- BATISTA, T. S. A.; SANTOS-FILHO, J. B. *Calcita, hidroxiapatita e β -fosfato tricálcio como absorvedores do ultravioleta*. Aracaju: EDIFS, 2016.
- BERINS, M. L. *SPI Plastics engineering handbook of the society of the plastics industry, Inc.* Fifth edition. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- BERNARDS, D.A.; DESAI, T.A. *Nanoscale porosity in polymer films: fabrication and therapeutic applications*. Soft Matter, v. 6, p. 1621-1631, 2010.
- BLAHUTA, S.; BESSIERE, A.; VIANA, B.; DORENBOS, P.; OUSPENSKI, V. *Evidence and consequences of Ce^{4+} in $LYSO:Ce,Ca$ and $LYSO:Ce,Mg$ single crystals for medical imaging applications*. IEEE Trans. Nucl. Sci., v. 60, n. 4, p. 3134-3141, 2013.
- BLASSE, G. GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à difração de raios-x em cristais*. Apostila. Universidade Federal do Ceará, 2000.
- BOS, A. J.; DORENBOS, P.; BESSIERE, A.; LECOINTRE, A.; BEDU, M.; BETTINELI, M.; PICCINELI, F. *Study of TL glow curves of YPO_4 double doped with lanthanide ions*. Radiat. Meas., v. 56, p. 1410-1416, 2011.

BØTTER-JENSEN, L., McKEVEER, S.W.S., WINTLE, A.G. *Optically stimulated luminescence dosimetry*. Amsterdam: Academic Press., 2003.

BØTTER-JENSEN, L.; THOMSEN, K. J.; JAIN, M. *Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental development for retrospective dosimetry*. Radiat. Meas., v. 45, p. 253–257, 2010.

BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7a ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

BUSHBERG, J.T.; SEIBERT, J.A.; LEIDHOLDT JR., E.M.; BOONE, J.N. *The essential physics of medical imaging*. 3rd ed. Hong Kong: Lippincott Williams & Wilkins, 2012.

BUSHONG, S. C. *Ciência radiológica para tecnólogos: física, biologia e proteção*. Tradução de Sandro Martins Dolghi *et al.* 9th ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010.

CALLISTER, Jr, W. D., *Fundamentals of materials science and engineering, an interactive e.Text*. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CAMPOS, L.L.; FERNANDES FILHO, O.O.; *Thermoluminescent characterisation of MgB₄O₇:Dy sintered pellets*. Radiat. Prot. Dosim., v. 33, n. 1-4, p. 111-113, 1990.

CANEVAROLO Jr, SV. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2^a ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CHEN, R., McKEEVER, S.W.S. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. 1st ed. Singapore: World Scientific, 1997.

CHEREMISINOFF, N. P. *Advanced polymer processing operations*. New Jersey: William Andrew, 1999.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. *Physical ceramics*. New York: John Wiley & Sons, 1997.

CHUNG, M. P. *Handbook on borates: chemistry, production, and applications*. Nova Science Publishers, 2010.

CRAWFORD, R. J. *Plastic engineering, in encyclopedia of physical science and technology – polymers*. 3rd ed. U.S.A.: Academic Press, p. 457–474, 2001.

CULLITY, B.D. *Elements of x-ray diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company Inc., 1956.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of x-ray diffraction*. 3rd ed. Edinburgh Gate: Pearson, 2014.

D'AMORIM, R. A. P. O., TEIXEIRA, M. I., SOUZA, S. O. & CALDAS, L. V. E. *Physical, morphological and dosimetric characterization of the Teflon agglutinator to thermoluminescent dosimetry*. J. Lumin., v. 136, p. 186-190, 2013.

DE WAGTER, C. *The ideal dosimeter for intensity modulated radiation therapy (IMRT): what is required?* J. Phys. Conf. Ser., v. 3, p. 4-8, 2004.

DEVIC, S. *Radiochromic film dosimetry: past, present, and future.* Phys. Medica, v. 27, p. 122-134, 2011.

DOMENECH, S. C.; BORTOLUZZI, J. H.; SOLDI, V.; FRANCO, C. V.; GRONSKI, W.; RADUSCH, H. J. *Characterization, morphology, thermal and mechanical properties of conductive polyaniline-functionalized EPDM elastomers obtained by casting.* J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys, v. 42, p. 1767–1782, 2004

DORENBOS, P. *The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds.* J. Lumin, v. 91, p. 155-176, 2000.

DOULL, B.A.; OLIVEIRA, L.C.; WANG, D.Y.; MILLIKEN, E.D.; YUKIHARA, E.G. *Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing.* J. Lumin, v. 146, p. 408–417, 2014.

DRISCOLL, C.M.H.; MUNDY, S.J.; ELLIOT, J.M. *Sensitivity and fading characteristics of thermoluminescent magnesium borate.* Radiat. Prot. Dosim., v. 1, n.2, p. 135-137, 1981.

EVIS, D.; YUCEL, A.; KIZILKAYA, N.; DEPCI, T.; KAFADAR, V. E.; ÖZTÜRK, E.; YILDIRIM, R. G. *A new activator strontium for magnesium tetraborate: PL and TL studies.* Appl. Radiat. Isotop., v. 116, p. 138–142, 2016.

FERNANDES FILHO, O. O.; CAMPOS, L. L. *Obtenção de $MgB_4O_7:TR$ e $CaB_4O_7:TR$ para fins dosimétricos.* Publicação IPEN 200. Doc. 3068, Setembro, 1988.

FURETTA, C.; KITIS, G.; WENG, P. S.; CHU, T. C. *Thermoluminescence characteristics of $MgB_4O_7:Dy,Na$.* Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., v. 420, p. 441-445, 1999.

FURETTA, C.; PROKIĆ, M.; SALAMON, R.; KITIS, G. *Dosimetric characterisation of a new production of $MgB_4O_7:Dy,Na$ TL material.* Int. J. Appl. Radiat. Isotop, v. 52, p. 293–250, 2000.

GAHR, Karl-Heinz Zum. *Microestrutture and wear of materials tribology series.* v. 10. Amsterdam: Elsevier, 1987.

HIEMENZ, P. C. *Polymer chemistry: the basic concepts.* 1st ed. New York: Marcel Dekker, 1984.

HORST, J.H. TER; GEERTMAN, R.M.; ROSMALEN, G.M. VAN. *The effect of solvent on crystal morphology.* J. Cryst. Growth, v. 230, p. 277-284, 2001.

HUET, C.; DAGOIS, S.; DERREUMAUX, S.; TROMPIER, F.; CHENAF, C.; ROBBES, I. *Characterization and optimization of EBT_2 radiochromic films dosimetry system for precise measurements of output factors in small fields used in radiotherapy.* Radiat. Meas., v. 47, p. 40-49, 2012.

ISO- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Individual thermoluminescence doseimeters for extremities and eyes.* ISO 12794, 2000.

JAHN, A.; SOMMER, M.; HENNIGER, J. *2D-OSL dosimetry with beryllium oxide*. Radiat. Meas., v. 45, p. 674-676, 2010.

JOHNS, H. E.; CUNNINGHAM, J. R. *The physics of radiology*. 4th ed. Charles C Thomas Pub Ltd, 1983.

KADESJÖ, N.; NYHOLM, T.; OLOFSSON, J. *A practical approach to diode based in vivo dosimetry for intensity modulated radiotherapy*. Radiother. Oncol., v. 98, n. 378, 2011.

KAHN, H. *Difração de raios X*. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>. Acessado em: 13 nov. 2017.

KARALI, T.; ROWLANDS, A.P.; PROKIĆ, M.; TOWNSEND, P.D.; HALMAGEAN, E. *Thermoluminescent spectra of rare earth doped MgB_4O_7 doseimeters*. Radiat. Prot. Dosim., v. 100, n. 1-4, p. 333-336, 2002.

KAWASHIMA, Y.S.; GUGLIOTTI, C.F.; YEE, M.; TATUMI, S.H.; MITTANI, J.C.R. *Thermoluminescence features of $MgB_4O_7:Tb$ phosphor*. Radiat. Phys. Chem., v. 95, p. 91-93, 2014.

KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

KLEIN, E. E.; HANLEY, J.; BAYOUTH, J.; YIN, F.; SIMON, W.; DRESSER, S.; SERAGO, C.; AGUIRRE, F.; MA, L.; ARJOMANDY, B.; LIU, C.; SANDIN, C.; HOLMES, T. *Task group 142 report: quality assurance of medical accelerators*. Med. Phys., v. 36, p. 4197, 2009.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2nd. ed. New York: Wiley Interscience, 1974.

KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement*. 4th ed. Ann Arbor: John Wiley & Sons, 2010.

KUKLA, A.L.; PAVLUCHENKO, A.S.; SHIRSHOV, Y.M.; KONOSHCHUK, N.V.; POSUDIEVSKY, O.Y. *Application of sensor arrays based on thin films of conducting polymers for chemical recognition of volatile organic solvents*. Sens. Actuat. B, v. 135, p. 541-551, 2009.

LEFAUX, R. *Practical toxicology of plastics*. Cleveland: CRC Press Inc., p. 137, 1968.

LEWIN, M. *Handbook of fiber chemistry*. 3rd ed. U.S.A.: Taylor & Francis, 2007.

LIMA, H.R.B.R.; NASCIMENTO, D.S.; SUSSUCHI, E.M.; d'ERRICO, F.; SOUZA, S.O. *Synthesis of MgB_4O_7 and $Li_2B_4O_7$ crystals by proteic sol-gel and Pechini methods*. J. Sol-Gel Sci. Technol., v.1, p. 1-9, 2016.

LOCHAB, S.P.; PANDEY, A.; SAHARE, P.D.; CHAUHAN, R.S.; SALAH, N.; RANJAN, R. *Nanocrystalline $MgB_4O_7:Dy$ for high dose measurement of gamma radiation*. Phys. Stat. Sol., v. 204, n. 7, p. 2416-2425, 2007.

LOW, D. A.; MORAN, J. M.; DEMPSEY, J. F.; DONG, L.; OLDHAM, M. *Dosimetry tools and techniques for IMRT*. Med. Phys., v. 38, p. 1313-1338, 2011.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.; *Introdução a polímeros*. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

McKEEVER, S. W. S., *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press. 1988.

McKEEVER, S.W.S. *Optically stimulated luminescence dosimetry*. Nucl. Inst. Meth. B, v. 184, p. 29-54, 2001.

McKEEVER, S.W.S; MOSCOVITCH, M. *On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry*. Radiat. Prot. Dosim. v. 104, p. 263-270, 2003.

MIR, M; ALL, M. N.; BARAKULLAH, A.; GULZAR, A.; ARSHAD, M.; FATIMA, S.; ASAD, M. *Synthetic polymeric biomaterials for wound healing: a review*. Prog. Biomater., v. 7, n. 1, p. 1–21, 2018.

OKUNO, E. & YOSHIMURA, E. M. *Física das radiações*. 1ª ed. São Paulo: Oficina de Textos. 2010.

OLIVEIRA, T. F. *Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X*. Tese. Rio de Janeiro, 2005.

OLIVEIRA, T. M. *Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) e do defeito antissítio em compostos $Bi_{12}MO_{20}$ ($M=Ge, Si, Ti$) utilizando cálculos de primeiros princípios*. Tese. Aracaju, 2017.

OLKO, P.; MARCZEWSKA, B.; CZOPYK, L.; CZERMAK, M. A.; KŁOSOWSKI, M.; WALIGÓRSKI, M.P.R. *New 2-D dosimetric technique for radiotherapy based on planar thermoluminescent detectors*. Radiat. Prot. Dosim. v. 118, p. 213-218, 2006.

PAÜN, J.; IOZSA, A.; JIPA, S. *Dosimetric characteristics of alkaline earth tetraborates radiothermoluminescent detectors*. Radiochem. Radioanal. Lett., v. 28, n. 5-6, p. 411-21, 1977.

PEACHARSKY, V. K. & ZAVALIJ, P. Y., *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 2nd ed. New York: Springer, 2009.

PODGORSKAK, E. B. *Radiation oncology physics: a handbook for teachers and students*. Viena, Austria: Internacional Atomic Energy Agency, 2005.

PORWAL, N.K.; KADAM, R.M.; SESHAGIRI, T.K.; NATARAJAN, V.; DHOBAL, A.R.; PAGE, A.G. *ESR and TSL studies on MgB_4O_7 doped with Tm: Role of BO_3^{2-} in TSL peak at 470 K*. Radiat. Meas., v. 40, p. 69-75, 2005.

POTIENS JÚNIOR, A. J. *Caracterização do fósforo termoluminescente $MgB_4O_7:Dy$ para aplicação na detecção de nêutrons térmicos*. Dissertação. São Paulo, 1992.

PROKIĆ, M. *Development of highly sensitive $\text{CaSO}_4\text{:Dy/Tm}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$ sintered thermoluminescent dosimeters*. Nucl. Instrum. Meth. B, v. 175, p. 83-85, 1980.

PROKIĆ, M. *Magnesium borate in TL Dosimetry*. Radiat. Prot. Dosim., v. 17, p. 393-396, 1986.

PROKIĆ, M.; BØTTER-JENSEN, L. *Comparison of main thermoluminescent properties of some TL dosimeters*. Radiat. Prot. Dosim., v. 47, p. 185-199, 1993.

PROKIĆ, M. *Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors*. Appl. Radiat. Isot., v. 52, p. 97-103, 2000.

PROKIĆ, M. *Individual monitoring based on magnesium borate*. Radiat. Prot. Dosim., v. 125, p. 247-250, 2007.

PubChem project. USA: National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acessado em: 17 abr. 2018.

RABELLO, M. S. *Aditivacão de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAO, M.R.; RAO, B.S.; RAO, N.P; SOMAIAH, K.; MURTHY, K.V.R. *Thermoluminescence characteristics of MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ phosphors*. Indian J. Pure & Appl. Phys., v. 47, p. 456-458, 2009.

REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

RICHMOND, R. G.; OGUNLEYE, O. T.; CASH, B. L.; JONES, K. L. *On the phototransferred thermoluminescence in $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$* . Appl. Radiat. Isot., v. 38, p. 313-314, 1987.

RODOLFO Jr., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC*. 2ª ed. São Paulo: ProEditores/Braskem, 2006.

SÁ, J. R.; ANJOS, R. M.; CARDOSO, R. P.; MUNIZ, M. C.; CID, A. S.; LACERDA, T. C. *Interação da física das radiações com o cotidiano: uma prática multidisciplinar para o ensino de física*. Rev. Bras. Ensino Fís. (Online), v. 39, p. 1503, 2017.

SASIADEK, E.; ANDRZEJCZAK, R.; KOZICKI, M. *The importance of fabric structure in the construction of 2D textile radiation dosimeters*. Radiat. Meas., v. 47, p. 622-627, 2012.

SIDORENKO, A.V.; DORENBOS, P.; BOS, A.J.J.; VAN EIJK, C.W.E.; RODNYI, P.A. *Lanthanide level location and charge trapping in $\text{LiLnSiO}_4\text{:Ce}^{3+}$, Sm^{3+} , $\text{Ln}=\text{Y}$ or Lu* J. Phys. Condens. Matter, v. 18, p. 4503-4514, 2006.

SOMMER, M.; FREUDENBERG, R.; HENNIGER, J. *New aspects of a BeO-based optically stimulated luminescence dosimeter*. Radiat. Meas., v. 42, p. 617-620, 2007.

SOUZA, J. H.; FERRARI, V. A.; FREITAS, L. C. *TL peak structure of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$* . Radiat. Prot. Dosim., v. 47, p. 239-242, 1993.

SOUZA, L.F.; VIDAL, R.M.; SOUZA, S.O.; SOUZA, D.N. *Thermoluminescent dosimetric comparison for two different $MgB_4O_7:Dy$ production routes*. Radiat. Phys. Chem. v. 104, p. 100-103, 2014.

SOUZA, L.F.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, D.N. *Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as a temperature sensor*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Research A., v. 784, p. 9-13, 2015.

SOUZA, L.F.; SILVA, A.M.B.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, S.O.; D'ERRICO, F.; SOUZA, D.N. *Dosimetric properties of $MgB_4O_7:Dy, Li$ and $MgB_4O_7:Ce, Li$ for optically stimulated luminescence applications*. Radiat. Meas., v. 106, p. 196-199, 2017.

SOUZA, S. O.; D'ERRICO, F.; AZIMI, B.; BALDASSARE, A.; ALVES, A.V.S.; VALENÇA, J.V.B.; BARROS, V.S.M.; CASCONI, M.G.; LAZZERI, L. *OSL films for in-vivo entrance dose measurements*. Radiat. Meas., v. 106, p. 643-648, 2017.

SZABÓ, P. P.; PRADHAN, A.S.; CHANDRA, B. *Some dosimetric parameters of $MgB_4O_7:Dy$ sintered pellets and $CaSO_3:Dy$ Teflon discs-A comparative study*. Inr. J. Appl. Radiat. Isor., v. 35, n. 5, p. 415-417, 1984.

THOMSEN, K. J.; BØTTER-JENSEN, L.; JAIN, M.; DENBY, P. M.; MURRAY, A. S. *Recent instrumental developments for trapped electron dosimetry*. Radiat. Meas., v. 43, p. 414-421, 2008.

TURNER, J. E. *Atoms, radiation and radiation protection*. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

YOSHIMURA, E. M. *Física das radiações: interação da radiação com a matéria*. Rev. Bras. Fís. Med., v. 3, n. 1, p. 57-67, 2009.

YUKIHARA, E.G.; MCKEEVER, S.W.S. *Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine*. Phys. Med. Biol., v. 53, p. R351-R379, 2008.

YUKIHARA, E.G.; MCKEEVER, S.W.S. *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*. Oklahoma: John Wiley & Sons Ltd, 2011.

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, D.; OLIVEIRA, L.C.; ORANTE-BARRÓN, V.R.; JACOBSON, L.G.; BLAIR, M.W. *Systematic Development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials*. J. Lumin., v. 133, p. 203-210, 2013.

YUKIHARA, E.; MILLIKEN, E.; DOULL, B. *Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by lanthanide doping*. J. Lumin., v. 154, p. 251-259, 2014.

YUKIHARA, E. G.; DOULL, B. A.; GUSTAFSON, T.; OLIVEIRA, L. C.; KURT, K.; MILLIKEN, E. D. *Optically stimulated luminescence of $MgB_4O_7:Ce, Li$ for gamma and neutron dosimetry*. J. Lumin., v. 183, p. 525-532, 2017.

ANEXOS

A. Tabelas de reprodutibilidade do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$

Tabela 6 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------|
| Pastilha | M1·10 ⁴ | M2·10 ⁴ | M3·10 ⁴ | M4·10 ⁴ | M5·10 ⁴ | Média·10 ⁴ (u.a.) | Desvio·10 ³ | Variação (%) |
| 1 | 9,78 | 8,20 | 8,37 | 8,41 | 7,97 | 8,55 | 7,13 | 8,34 |
| 2 | 8,13 | 6,73 | 7,20 | 7,42 | 7,71 | 7,44 | 5,24 | 7,05 |
| 3 | 8,82 | 6,52 | 8,45 | 8,48 | 8,25 | 8,11 | 9,08 | 11,21 |
| 4 | 8,26 | 6,95 | 7,69 | 7,99 | 7,52 | 7,68 | 4,97 | 6,47 |
| 5 | 8,69 | 7,32 | 8,30 | 8,60 | 7,90 | 8,16 | 5,62 | 6,89 |
| 6 | 8,17 | 7,09 | 7,55 | 7,24 | 7,07 | 7,42 | 4,56 | 6,15 |
| 7 | 8,41 | 6,79 | 7,53 | 8,09 | 7,41 | 7,64 | 6,28 | 8,22 |
| 8 | 8,01 | 7,11 | 8,12 | 7,68 | 7,60 | 7,71 | 3,98 | 5,16 |
| 9 | 8,21 | 6,41 | 7,29 | 7,79 | 7,37 | 7,41 | 6,71 | 9,05 |
| 10 | 8,44 | 6,81 | 7,51 | 7,75 | 7,47 | 7,60 | 5,87 | 7,73 |
| 11 | 8,14 | 6,40 | 6,99 | 6,98 | 6,87 | 7,07 | 6,40 | 9,05 |
| 12 | 7,42 | 6,17 | 7,56 | 7,19 | 6,86 | 7,04 | 5,54 | 7,87 |
| 13 | 7,35 | 6,70 | 6,93 | 7,11 | 6,96 | 7,01 | 2,42 | 3,45 |
| 14 | 7,85 | 6,74 | 7,41 | 7,24 | 7,09 | 7,26 | 4,08 | 5,61 |
| 15 | 9,04 | 6,93 | 7,41 | 8,08 | 7,61 | 7,81 | 8,02 | 10,26 |
| Média·10 ⁴ (u.a.) | 8,31 | 6,86 | 7,62 | 7,74 | 7,44 | 7,59 | | |
| Desvio·10 ³ | 6,13 | 4,80 | 4,82 | 5,28 | 4,18 | 4,37 | | |
| Variação (%) | 7,37 | 6,99 | 6,32 | 6,83 | 5,61 | 5,76 | | |

Tabela 7 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao acetona-benzeno com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (acetona-benzeno) com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------|
| Pastilha | M1·10 ⁴ | M2·10 ⁴ | M3·10 ⁴ | M4·10 ⁴ | M5·10 ⁴ | Média·10 ⁴ (u.a.) | Desvio·10 ³ | Variação (%) |
| 1 | 8,83 | 8,06 | 7,49 | 7,79 | 8,25 | 8,09 | 5,06 | 6,26 |
| 2 | 8,43 | 7,47 | 7,43 | 7,84 | 7,78 | 7,79 | 4,03 | 5,18 |
| 3 | 8,61 | 8,32 | 7,82 | 8,78 | 8,21 | 8,35 | 3,72 | 4,46 |
| 4 | 8,10 | 7,87 | 7,33 | 8,01 | 7,93 | 7,85 | 3,03 | 3,87 |
| 5 | 8,31 | 7,80 | 7,42 | 7,24 | 6,94 | 7,54 | 5,33 | 7,06 |
| 6 | 7,82 | 6,68 | 6,78 | 7,68 | 6,99 | 7,19 | 5,23 | 7,28 |
| 7 | 7,61 | 6,53 | 6,76 | 6,84 | 6,85 | 6,92 | 4,08 | 5,90 |
| 8 | 7,43 | 6,56 | 6,45 | 6,84 | 6,47 | 6,75 | 4,11 | 6,09 |
| 9 | 7,48 | 7,19 | 7,22 | 7,28 | 6,99 | 7,23 | 1,79 | 2,47 |
| 10 | 8,30 | 7,12 | 7,60 | 7,18 | 7,33 | 7,50 | 4,81 | 6,41 |
| 11 | 7,94 | 7,08 | 7,20 | 6,63 | 7,17 | 7,20 | 4,69 | 6,51 |
| 12 | 8,10 | 7,32 | 7,12 | 7,27 | 7,73 | 7,51 | 4,02 | 5,35 |
| 13 | 8,25 | 7,19 | 7,96 | 7,68 | 6,96 | 7,61 | 5,36 | 7,04 |
| 14 | 7,73 | 7,16 | 7,52 | 7,68 | 7,56 | 7,53 | 2,24 | 2,97 |
| 15 | 7,43 | 7,06 | 6,33 | 6,65 | 6,95 | 6,88 | 4,17 | 6,05 |
| Média·10 ⁴ (u.a.) | 8,03 | 7,29 | 7,23 | 7,43 | 7,34 | 7,46 | 3,22 | 4,32 |
| Desvio·10 ³ | 4,38 | 5,28 | 4,72 | 5,81 | 5,39 | 4,46 | | |
| Variação (%) | 5,46 | 7,24 | 6,53 | 7,82 | 7,34 | 5,98 | | |

Tabela 8 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao diclorometano com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (diclorometano) com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Pastilha | M1·10⁴ | M2·10⁴ | M3·10⁴ | M4·10⁴ | M5·10⁴ | Média·10⁴ (u.a.) | Desvio·10³ | Variação (%) |
| 1 | 7,61 | 6,37 | 6,49 | 6,77 | 7,24 | 6,90 | 5,24 | 7,59 |
| 2 | 6,88 | 6,63 | 6,70 | 6,77 | 6,88 | 6,78 | 1,10 | 1,62 |
| 3 | 7,26 | 6,65 | 6,06 | 6,43 | 6,92 | 6,66 | 4,58 | 6,88 |
| 4 | 6,82 | 6,76 | 6,44 | 6,95 | 6,50 | 6,70 | 2,15 | 3,22 |
| 5 | 6,99 | 6,13 | 6,88 | 7,35 | 6,39 | 6,75 | 4,85 | 7,19 |
| 6 | 7,00 | 6,21 | 5,90 | 6,97 | 6,48 | 6,51 | 4,76 | 7,31 |
| 7 | 7,56 | 6,23 | 6,72 | 6,60 | 6,53 | 6,73 | 4,99 | 7,41 |
| 8 | 6,76 | 5,67 | 6,25 | 6,11 | 6,09 | 6,18 | 3,93 | 6,37 |
| 9 | 6,27 | 6,07 | 6,61 | 5,95 | 6,07 | 6,19 | 2,59 | 4,18 |
| 10 | 6,10 | 5,82 | 6,40 | 5,85 | 6,23 | 6,08 | 2,49 | 4,10 |
| 11 | 6,22 | 5,46 | 5,85 | 5,81 | 6,28 | 5,92 | 3,36 | 5,67 |
| 12 | 6,31 | 5,58 | 5,89 | 5,88 | 6,11 | 5,95 | 2,74 | 4,60 |
| 13 | 7,16 | 5,02 | 6,01 | 5,85 | 5,41 | 5,89 | 8,10 | 13,75 |
| 14 | 5,72 | 5,41 | 6,09 | 6,27 | 5,63 | 5,82 | 3,50 | 6,00 |
| 15 | 5,85 | 5,25 | 5,94 | 5,80 | 5,74 | 5,72 | 2,72 | 4,75 |
| Média·10⁴ (u.a.) | 6,70 | 5,95 | 6,28 | 6,36 | 6,30 | 6,32 | 2,67 | 4,23 |
| Desvio·10³ | 5,93 | 5,42 | 3,46 | 5,14 | 4,95 | 4,11 | | |
| Variação (%) | 8,86 | 9,10 | 5,51 | 8,09 | 7,86 | 6,51 | | |

Tabela 9 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao clorofórmio com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (clorofórmio) com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Pastilha | M1·10⁴ | M2·10⁴ | M3·10⁴ | M4·10⁴ | M5·10⁴ | Média·10⁴ (u.a.) | Desvio·10³ | Variação (%) |
| 1 | 6,33 | 6,01 | 6,59 | 6,41 | 6,37 | 6,34 | 2,11 | 3,32 |
| 2 | 6,25 | 6,14 | 7,00 | 6,88 | 6,21 | 6,50 | 4,10 | 6,31 |
| 3 | 5,90 | 5,97 | 6,81 | 6,20 | 6,89 | 6,35 | 4,63 | 7,29 |
| 4 | 6,99 | 6,70 | 6,72 | 6,89 | 7,20 | 6,90 | 2,05 | 2,97 |
| 5 | 6,75 | 5,91 | 6,32 | 6,54 | 6,54 | 6,41 | 3,20 | 4,99 |
| 6 | 6,94 | 6,14 | 6,52 | 6,37 | 6,32 | 6,46 | 3,00 | 4,64 |
| 7 | 5,68 | 5,15 | 5,96 | 5,73 | 5,75 | 5,65 | 3,01 | 5,33 |
| 8 | 5,45 | 5,19 | 5,54 | 6,02 | 5,71 | 5,58 | 3,07 | 5,49 |
| 9 | 6,17 | 5,89 | 6,45 | 6,10 | 5,96 | 6,11 | 2,18 | 3,56 |
| 10 | 6,90 | 6,12 | 6,22 | 6,20 | 6,24 | 6,34 | 3,17 | 5,00 |
| 11 | 6,25 | 5,98 | 6,54 | 6,43 | 6,59 | 6,36 | 2,46 | 3,87 |
| 12 | 6,25 | 5,88 | 6,39 | 5,65 | 6,17 | 6,07 | 2,99 | 4,92 |
| 13 | 5,86 | 5,87 | 6,26 | 6,71 | 6,93 | 6,33 | 4,86 | 7,69 |
| 14 | 6,09 | 5,09 | 5,86 | 5,59 | 5,64 | 5,66 | 3,73 | 6,60 |
| 15 | 6,21 | 5,88 | 6,16 | 6,55 | 6,61 | 6,28 | 3,01 | 4,79 |
| Média·10⁴ (u.a.) | 6,27 | 5,86 | 6,36 | 6,28 | 6,34 | 6,22 | 2,05 | 3,29 |
| Desvio·10³ | 4,59 | 4,24 | 3,79 | 4,14 | 4,62 | 3,58 | | |
| Variação (%) | 7,33 | 7,24 | 5,97 | 6,59 | 7,29 | 5,75 | | |

Tabela 10 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao tetraidrofurano com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (THF) com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------|
| Pastilha | M1·10 ⁴ | M2·10 ⁴ | M3·10 ⁴ | M4·10 ⁴ | M5·10 ⁴ | Média·10 ⁴ (u.a.) | Desvio·10 ³ | Variação (%) |
| 1 | 5,17 | 4,26 | 4,34 | 4,77 | 4,62 | 4,63 | 3,66 | 7,90 |
| 2 | 4,96 | 4,69 | 4,77 | 4,61 | 4,97 | 4,80 | 1,61 | 3,34 |
| 3 | 4,88 | 4,74 | 4,69 | 5,52 | 5,30 | 5,03 | 3,65 | 7,27 |
| 4 | 5,11 | 4,27 | 4,49 | 4,92 | 4,70 | 4,70 | 3,34 | 7,10 |
| 5 | 4,58 | 4,03 | 4,57 | 4,58 | 4,45 | 4,44 | 2,37 | 5,33 |
| 6 | 4,77 | 4,74 | 5,37 | 4,68 | 4,65 | 4,84 | 3,00 | 6,19 |
| 7 | 4,53 | 4,46 | 4,56 | 5,06 | 5,23 | 4,77 | 3,51 | 7,35 |
| 8 | 5,42 | 4,54 | 4,50 | 4,73 | 5,07 | 4,85 | 3,89 | 8,03 |
| 9 | 4,85 | 5,34 | 5,18 | 4,81 | 4,95 | 5,02 | 2,28 | 4,54 |
| 10 | 4,88 | 5,06 | 4,82 | 4,76 | 5,22 | 4,95 | 1,85 | 3,75 |
| 11 | 4,64 | 4,99 | 4,79 | 4,80 | 5,18 | 4,88 | 2,09 | 4,29 |
| 12 | 4,54 | 4,18 | 4,04 | 4,53 | 4,29 | 4,32 | 2,20 | 5,11 |
| 13 | 4,37 | 4,32 | 4,40 | 4,41 | 4,75 | 4,45 | 1,73 | 3,88 |
| 14 | 3,90 | 3,88 | 3,98 | 4,40 | 4,49 | 4,13 | 2,93 | 7,11 |
| 15 | 4,54 | 4,33 | 4,22 | 5,14 | 4,84 | 4,61 | 3,79 | 8,22 |
| Média·10 ⁴ (u.a.) | 4,74 | 4,52 | 4,58 | 4,78 | 4,85 | 4,70 | 1,38 | 2,95 |
| Desvio·10 ³ | 3,66 | 4,04 | 3,81 | 2,94 | 3,15 | 2,64 | | |
| Variação (%) | 7,72 | 8,93 | 8,31 | 6,15 | 6,49 | 5,63 | | |

Tabela 11 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao ácido fórmico com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (ácido fórmico) com granulometria $x < 45 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------|
| Pastilha | M1·10 ³ | M2·10 ³ | M3·10 ³ | M4·10 ³ | M5·10 ³ | Média·10 ³ (u.a.) | Desvio·10 ³ | Variação (%) |
| 1 | 6,16 | 5,61 | 6,18 | 5,70 | 8,54 | 6,44 | 1,20 | 18,72 |
| 2 | 7,81 | 4,83 | 5,80 | 5,72 | 7,33 | 6,30 | 1,23 | 19,54 |
| 3 | 5,51 | 5,58 | 8,01 | 7,64 | 9,65 | 7,28 | 1,76 | 24,14 |
| 4 | 5,56 | 5,50 | 8,30 | 6,94 | 7,41 | 6,74 | 1,21 | 17,92 |
| 5 | 4,79 | 3,93 | 6,42 | 5,15 | 6,48 | 5,36 | 1,09 | 20,43 |
| 6 | 6,99 | 3,34 | 5,09 | 4,42 | 5,95 | 5,16 | 1,40 | 27,13 |
| 7 | 5,83 | 3,01 | 4,93 | 3,57 | 4,81 | 4,43 | 1,13 | 25,58 |
| 8 | 6,03 | 3,73 | 4,18 | 3,75 | 5,75 | 4,69 | 1,12 | 23,86 |
| 9 | 4,46 | 1,47 | 2,80 | 1,39 | 3,09 | 2,64 | 1,27 | 48,20 |
| 10 | 5,09 | 1,66 | 2,85 | 1,67 | 2,79 | 2,81 | 1,40 | 49,79 |
| 11 | 4,42 | 2,28 | 4,95 | 4,64 | 5,64 | 4,39 | 1,26 | 28,81 |
| 12 | 4,38 | 1,54 | 3,33 | 3,81 | 5,11 | 3,63 | 1,34 | 36,99 |
| 13 | 5,22 | 0,90 | 1,99 | 2,24 | 2,31 | 2,53 | 1,60 | 63,31 |
| 14 | 4,60 | 0,53 | 2,15 | 1,58 | 1,72 | 2,12 | 1,51 | 71,22 |
| 15 | 2,86 | -2,08 | -0,20 | 0,05 | -0,13 | 0,10 | 1,77 | 1760,92 |
| Média·10 ³ (u.a.) | 5,31 | 2,79 | 4,45 | 3,89 | 5,10 | 4,31 | 1,02 | 23,62 |
| Desvio·10 ³ | 1,19 | 2,19 | 2,34 | 2,18 | 2,70 | 2,01 | | |
| Variação (%) | 22,43 | 78,45 | 52,59 | 56,09 | 53,01 | 46,58 | | |

Tabela 12 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Pastilha | M1·10⁴ | M2·10⁴ | M3·10⁴ | M4·10⁴ | M5·10⁴ | Média·10⁴ (u.a.) | Desvio·10³ | Variação (%) |
| 1 | 7,64 | 5,88 | 7,09 | 7,09 | 7,15 | 6,97 | 6,53 | 9,37 |
| 2 | 7,71 | 5,83 | 6,73 | 7,70 | 7,02 | 7,00 | 7,83 | 11,19 |
| 3 | 7,69 | 7,01 | 6,62 | 7,09 | 7,10 | 7,10 | 3,82 | 5,39 |
| 4 | 8,66 | 6,21 | 7,14 | 7,68 | 7,31 | 7,40 | 8,89 | 12,02 |
| 5 | 6,48 | 5,06 | 6,16 | 6,18 | 6,03 | 5,98 | 5,43 | 9,07 |
| 6 | 8,46 | 6,58 | 7,33 | 8,87 | 7,53 | 7,75 | 9,18 | 11,84 |
| 7 | 7,43 | 6,03 | 7,03 | 7,73 | 6,95 | 7,04 | 6,47 | 9,19 |
| 8 | 8,90 | 7,53 | 7,51 | 8,27 | 7,76 | 7,99 | 5,91 | 7,39 |
| 9 | 7,15 | 5,95 | 7,02 | 7,70 | 7,26 | 7,02 | 6,47 | 9,22 |
| 10 | 7,03 | 6,12 | 6,73 | 6,37 | 6,41 | 6,53 | 3,53 | 5,40 |
| 11 | 6,58 | 5,65 | 6,15 | 7,05 | 6,73 | 6,43 | 5,43 | 8,45 |
| 12 | 6,64 | 5,64 | 6,14 | 7,24 | 6,36 | 6,41 | 5,94 | 9,27 |
| 13 | 6,81 | 5,60 | 6,45 | 6,41 | 6,58 | 6,37 | 4,60 | 7,23 |
| 14 | 7,54 | 6,28 | 6,98 | 7,53 | 7,03 | 7,07 | 5,18 | 7,33 |
| 15 | 7,21 | 6,06 | 6,80 | 6,88 | 6,93 | 6,78 | 4,29 | 6,33 |
| Média·10⁴ (u.a.) | 7,46 | 6,09 | 6,79 | 7,32 | 6,94 | 6,92 | 5,37 | 7,76 |
| Desvio·10³ | 7,48 | 6,01 | 4,26 | 7,24 | 4,60 | 5,35 | | |
| Variação (%) | 10,02 | 9,85 | 6,28 | 9,89 | 6,62 | 7,74 | | |

Tabela 13 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao acetona-benzeno com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, , sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (acetona-benzeno) com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Pastilha | M1·10⁴ | M2·10⁴ | M3·10⁴ | M4·10⁴ | M5·10⁴ | Média·10⁴ (u.a.) | Desvio·10³ | Variação (%) |
| 1 | 8,14 | 8,46 | 8,79 | 10,7 | 9,11 | 9,03 | 9,76 | 10,81 |
| 2 | 7,49 | 7,70 | 7,90 | 9,16 | 10,3 | 8,51 | 12,0 | 14,14 |
| 3 | 7,03 | 7,16 | 7,37 | 8,21 | 9,73 | 7,90 | 11,2 | 14,22 |
| 4 | 7,07 | 6,84 | 6,91 | 7,19 | 9,23 | 7,45 | 10,0 | 13,48 |
| 5 | 6,97 | 7,60 | 7,83 | 7,58 | 9,71 | 7,94 | 10,4 | 13,13 |
| 6 | 7,45 | 7,92 | 7,59 | 8,47 | 9,40 | 8,16 | 7,97 | 9,76 |
| 7 | 6,86 | 8,12 | 8,17 | 7,49 | 9,21 | 7,97 | 8,73 | 10,96 |
| 8 | 7,57 | 7,92 | 8,66 | 8,54 | 9,43 | 8,42 | 7,17 | 8,51 |
| 9 | 7,86 | 8,04 | 8,46 | 8,64 | 9,82 | 8,56 | 7,70 | 9,00 |
| 10 | 6,99 | 7,83 | 7,66 | 8,13 | 8,79 | 7,88 | 6,58 | 8,34 |
| 11 | 7,24 | 7,06 | 7,97 | 7,64 | 9,17 | 7,82 | 8,35 | 10,68 |
| 12 | 7,70 | 7,95 | 7,80 | 9,17 | 9,12 | 8,35 | 7,35 | 8,80 |
| 13 | 5,88 | 6,17 | 6,84 | 6,94 | 7,75 | 6,72 | 7,29 | 10,85 |
| 14 | 7,47 | 8,13 | 8,97 | 7,72 | 7,63 | 7,98 | 6,01 | 7,52 |
| 15 | 7,34 | 8,77 | 9,41 | 8,39 | 8,62 | 8,51 | 7,54 | 8,87 |
| Média·10⁴ (u.a.) | 7,27 | 7,71 | 8,02 | 8,26 | 9,14 | 8,08 | 0,69 | 8,63 |
| Desvio·10³ | 5,25 | 6,63 | 7,32 | 9,36 | 7,23 | 5,44 | | |
| Variação (%) | 7,22 | 8,60 | 9,12 | 11,33 | 7,91 | 6,73 | | |

Tabela 14 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao diclorometano com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, , sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (diclorometano) com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Pastilha | M1·10⁴ | M2·10⁴ | M3·10⁴ | M4·10⁴ | M5·10⁴ | Média·10⁴ (u.a.) | Desvio·10³ | Variação (%) |
| 1 | 4,93 | 5,56 | 6,49 | 5,55 | 5,60 | 5,63 | 5,55 | 9,87 |
| 2 | 5,39 | 6,27 | 6,86 | 6,31 | 6,14 | 6,19 | 5,28 | 8,52 |
| 3 | 5,57 | 5,89 | 7,16 | 6,21 | 6,13 | 6,19 | 5,98 | 9,66 |
| 4 | 5,66 | 6,03 | 6,82 | 5,82 | 6,19 | 6,10 | 4,51 | 7,39 |
| 5 | 5,50 | 6,09 | 7,40 | 6,12 | 7,09 | 6,44 | 7,83 | 12,16 |
| 6 | 5,62 | 5,92 | 6,44 | 5,53 | 6,04 | 5,91 | 3,61 | 6,11 |
| 7 | 5,59 | 5,79 | 7,05 | 6,07 | 6,10 | 6,12 | 5,61 | 9,16 |
| 8 | 5,43 | 5,61 | 5,73 | 6,05 | 5,94 | 5,75 | 2,48 | 4,31 |
| 9 | 5,65 | 6,14 | 7,41 | 6,10 | 5,87 | 6,24 | 6,84 | 10,96 |
| 10 | 5,15 | 5,96 | 6,73 | 6,36 | 6,23 | 6,09 | 5,91 | 9,71 |
| 11 | 5,30 | 5,79 | 7,33 | 6,47 | 6,38 | 6,25 | 7,65 | 12,23 |
| 12 | 5,84 | 5,43 | 6,55 | 6,43 | 5,95 | 6,04 | 4,55 | 7,54 |
| 13 | 5,16 | 5,40 | 6,51 | 5,42 | 5,26 | 5,55 | 5,44 | 9,81 |
| 14 | 5,05 | 5,15 | 6,70 | 5,62 | 6,01 | 5,70 | 6,76 | 11,84 |
| 15 | 5,40 | 5,79 | 6,38 | 6,09 | 5,61 | 5,85 | 3,89 | 6,64 |
| Média·10⁴ (u.a.) | 5,42 | 5,79 | 6,77 | 6,01 | 6,04 | 6,00 | 4,95 | 8,25 |
| Desvio·10³ | 2,56 | 3,09 | 4,56 | 3,44 | 4,07 | 2,60 | | |
| Variação (%) | 4,73 | 5,33 | 6,74 | 5,72 | 6,74 | 4,32 | | |

Tabela 15 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao clorofórmio com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (clorofórmio) com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Pastilha | M1·10⁴ | M2·10⁴ | M3·10⁴ | M4·10⁴ | M5·10⁴ | Média·10⁴ (u.a.) | Desvio·10³ | Variação (%) |
| 1 | 7,50 | 7,75 | 9,61 | 8,27 | 8,15 | 8,26 | 8,16 | 9,89 |
| 2 | 7,85 | 7,95 | 10,1 | 8,81 | 7,88 | 8,52 | 9,70 | 11,39 |
| 3 | 8,00 | 7,80 | 10,0 | 9,06 | 8,27 | 8,63 | 9,16 | 10,61 |
| 4 | 7,33 | 7,63 | 9,82 | 8,52 | 8,27 | 8,31 | 9,70 | 11,67 |
| 5 | 8,01 | 7,79 | 9,24 | 7,54 | 7,52 | 8,02 | 7,11 | 8,87 |
| 6 | 5,91 | 6,28 | 6,42 | 6,48 | 6,71 | 6,36 | 2,96 | 4,65 |
| 7 | 5,49 | 5,79 | 6,54 | 6,92 | 6,57 | 6,26 | 5,97 | 9,53 |
| 8 | 5,66 | 6,07 | 6,85 | 6,41 | 6,37 | 6,27 | 4,42 | 7,05 |
| 9 | 5,80 | 6,52 | 5,76 | 6,10 | 6,19 | 6,07 | 3,11 | 5,11 |
| 10 | 5,36 | 5,83 | 5,52 | 6,06 | 6,18 | 5,79 | 3,49 | 6,02 |
| 11 | 5,41 | 5,68 | 6,74 | 5,85 | 6,13 | 5,96 | 5,09 | 8,53 |
| 12 | 5,40 | 6,02 | 6,18 | 6,64 | 6,04 | 6,06 | 4,45 | 7,35 |
| 13 | 5,22 | 6,29 | 6,28 | 6,89 | 6,37 | 6,21 | 6,09 | 9,81 |
| 14 | 5,29 | 5,83 | 6,08 | 6,27 | 6,13 | 5,92 | 3,89 | 6,56 |
| 15 | 4,93 | 5,59 | 5,45 | 5,62 | 5,57 | 5,43 | 2,87 | 5,28 |
| Média·10⁴ (u.a.) | 6,21 | 6,59 | 7,38 | 7,03 | 6,82 | 6,81 | 4,41 | 6,48 |
| Desvio·10³ | 11,5 | 9,09 | 18,0 | 11,3 | 9,26 | 11,6 | | |
| Variação (%) | 18,56 | 13,80 | 24,37 | 16,10 | 13,57 | 17,00 | | |

Tabela 16 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao tetraidrofurano com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (THF) com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------|
| Pastilha | M1·10 ⁴ | M2·10 ⁴ | M3·10 ⁴ | M4·10 ⁴ | M5·10 ⁴ | Média·10 ⁴ (u.a.) | Desvio·10 ³ | Variação (%) |
| 1 | 7,39 | 6,75 | 7,69 | 6,89 | 7,48 | 7,24 | 4,03 | 5,57 |
| 2 | 6,71 | 6,98 | 6,74 | 7,65 | 7,24 | 7,06 | 3,93 | 5,57 |
| 3 | 6,61 | 6,45 | 6,91 | 7,59 | 7,50 | 7,01 | 5,16 | 7,36 |
| 4 | 6,69 | 7,44 | 7,13 | 7,71 | 7,08 | 7,21 | 3,85 | 5,34 |
| 5 | 6,63 | 6,92 | 7,15 | 7,38 | 7,14 | 7,04 | 2,82 | 4,00 |
| 6 | 7,78 | 8,80 | 8,67 | 8,61 | 9,57 | 8,69 | 6,36 | 7,33 |
| 7 | 7,65 | 8,78 | 8,44 | 9,02 | 9,62 | 8,70 | 7,32 | 8,41 |
| 8 | 7,69 | 8,13 | 8,28 | 8,73 | 9,81 | 8,53 | 8,07 | 9,47 |
| 9 | 8,12 | 8,33 | 8,66 | 8,88 | 9,07 | 8,61 | 3,89 | 4,51 |
| 10 | 7,70 | 8,10 | 9,13 | 8,27 | 8,19 | 8,28 | 5,24 | 6,33 |
| 11 | 7,92 | 7,69 | 8,26 | 7,90 | 8,28 | 8,01 | 2,55 | 3,18 |
| 12 | 7,38 | 7,02 | 7,81 | 8,19 | 8,21 | 7,72 | 5,18 | 6,71 |
| 13 | 6,99 | 7,31 | 8,38 | 8,11 | 7,88 | 7,73 | 5,76 | 7,45 |
| 14 | 7,34 | 8,17 | 7,77 | 8,14 | 7,47 | 7,78 | 3,78 | 4,85 |
| 15 | 7,35 | 7,77 | 7,52 | 7,71 | 8,96 | 7,86 | 6,36 | 8,09 |
| Média·10 ⁴ (u.a.) | 7,33 | 7,64 | 7,90 | 8,05 | 8,23 | 7,83 | 0,35 | 4,53 |
| Desvio·10 ³ | 4,98 | 7,36 | 7,16 | 5,93 | 9,55 | 6,24 | | |
| Variação (%) | 6,79 | 9,63 | 9,06 | 7,37 | 11,59 | 7,97 | | |

Tabela 17 – Reprodutibilidade da resposta OSL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ adicionada ao ácido fórmico com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$, para 5 ciclos de irradiação, leitura e tratamento óptico, descritos na tabela como M1, M2, M3, M4 e M5, sendo utilizada a fonte de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com dose de 169 mGy.

| $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ (ácido fórmico) com granulometria $45 < x < 75 \mu\text{m}$ | | | | | | | | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------|
| Pastilha | M1·10 ³ | M2·10 ³ | M3·10 ³ | M4·10 ³ | M5·10 ³ | Média·10 ³ (u.a.) | Desvio·10 ³ | Variação (%) |
| 1 | 1,08 | 5,00 | -0,40 | -0,19 | 2,03 | 1,50 | 2,19 | 145,76 |
| 2 | 2,65 | 7,12 | 4,65 | 3,92 | 5,10 | 4,69 | 1,65 | 35,10 |
| 3 | 5,68 | 9,18 | 5,93 | 6,51 | 9,08 | 7,28 | 1,72 | 23,63 |
| 4 | 10,6 | 8,63 | 6,44 | 7,48 | 7,34 | 8,10 | 1,61 | 19,92 |
| 5 | 27,0 | 18,1 | 10,3 | 8,29 | 10,9 | 14,9 | 7,68 | 51,48 |
| 6 | 27,7 | 22,1 | 15,6 | 13,3 | 21,0 | 19,9 | 5,68 | 28,45 |
| 7 | 9,44 | 6,72 | 4,16 | 1,16 | 79,0 | 4,31 | 3,87 | 89,87 |
| 8 | 11,3 | 6,40 | 4,34 | 3,17 | 3,36 | 5,72 | 3,39 | 59,32 |
| 9 | 14,7 | 7,89 | 10,9 | 4,34 | 7,32 | 9,03 | 3,94 | 43,60 |
| 10 | 28,3 | 18,6 | 16,7 | 9,53 | 12,8 | 17,2 | 7,13 | 41,50 |
| 11 | 21,9 | 5,60 | 10,3 | 4,61 | 2,68 | 9,01 | 7,71 | 85,64 |
| 12 | 14,2 | -1,03 | 0,39 | 4,90 | 1,99 | 4,09 | 6,07 | 148,31 |
| 13 | 13,7 | 1,97 | 1,61 | -2,52 | -3,65 | 2,22 | 6,88 | 309,10 |
| 14 | 13,5 | 4,41 | 4,04 | -3,04 | -5,95 | 2,60 | 7,58 | 291,72 |
| 15 | 10,2 | 0,25 | 3,22 | 5,03 | 0,67 | 3,88 | 4,05 | 104,23 |
| Média·10 ³ (u.a.) | 14,1 | 8,06 | 6,55 | 4,43 | 4,99 | 7,63 | 3,90 | 51,13 |
| Desvio·10 ³ | 8,63 | 6,68 | 5,17 | 4,41 | 6,78 | 5,62 | | |
| Variação (%) | 61,01 | 82,90 | 79,02 | 99,48 | 135,90 | 73,65 | | |